АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 4 АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

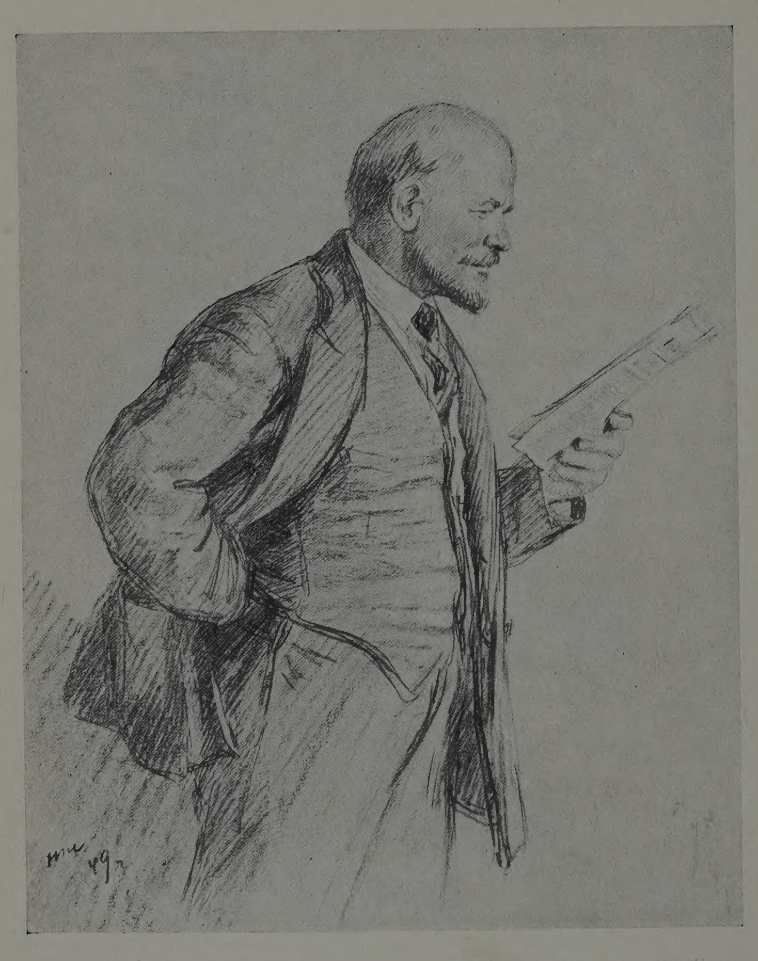


Рис. художника Н. Жукова

В. И. ЛЕНИН

К 90-летию со дня рождения

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

ВЛАДИМИР ИЛЬИЧ ЛЕНИН

(К 90-летию со дня рождения)

Народы Советского Союза и вместе с ними все прогрессивное челове-ество отмечают 90-летие со дня рождения великого основателя и ру-оводителя Коммунистической партии Советского Союза и Советского осударства, революционера и ученого — Владимира Ильича Ленина.

Под руководством Ленинской партии большевиков, под личным руко-одством Ленина рабочие России в союзе с крестьянством одержали обеду в жестокой борьбе с царизмом и в пламени Великой Октябрьской еволюции проложили путь к новой эпохе истории человечества.

Будучи руководителем первого в мире государства трудящихся, 3. И. Ленин глубоко исследовал и разработал фундаментальные проб-емы строительства социализма и коммунизма. Он в большей степени, ем кто-либо, решил задачу, поставленную Марксом перед философами, — е только объяснить, но и изменить мир. Великий ученый, он отстоял защитил чистоту учения Маркса и Энгельса, творчески развил марксизм эпоху империализма и пролетарской революции и создал новое закон-енное учение о социалистической революции и диктатуре пролетариата.

Величие Ленина как вождя народных масс теснейшим образом связано его близостью к массам, пониманием нужд и стремлений народа, глубо-ой верой в творчество народных масс как основную движущую силу еволюции. Разоблачая оппортунистическую тактику меньшевиков в еволюции 1905 года, Ленин писал:

«Революции — праздник угнетенных и эксплуатируемых. Никогда асса народа не способна выступить таким активным творцом новых об-цественных порядков, как во время революции. В такие времена народ способен на чудеса с точки зрения узкой, мещанской мерки постепенов-кого прогресса. Но надо, чтобы и руководители революционных пар-ий шире и смелее ставили свои задачи в такое время, чтобы их лозунги шли всегда впереди революционной самодеятельности массы, служа маяком для нее, показывая во всем его величии и во всей прелести наш демо-кратический и социалистический идеал, показывая самый близкий, самый прямой путь к полной, безусловной, решительной победе» (В. И. Ленин, Соч., т. 9, стр. 93—94).

Из этих слов Ленина видно, какую огромную роль, наряду с револю-ционным творчеством народа, играет революционная теория, которой должны руководствоваться и, следовательно, творчески владеть вожди народных масс. Ленину принадлежит величайшая заслуга в развитии революционной теории, в вооружении рабочего класса непобедимым идейным оружием.

«Марксистско-ленинское учение всесильно, потому что оно верно. В нем находят свое выражение коренные интересы рабочего класса. Это — вечно живое, развивающееся учение, которое непрерывно обо-гащается новым историческим опытом освободительного движения между-народного пролетариата, опытом строительства коммунизма в СССР, социалистического строительства в странах народной демократии» (Пра-вда. Передовая, 21 января 1955 г.).

В. И. Ленин — ученый-материалист, в совершенстве владевший мощным оружием материалистической философии — диалектико-материалистическим методом, — обладал громадной эрудицией не только в област гуманитарных наук, но и в области естествознания. Целью науки является познание законов природы и открытие путей, при помощи которых эт законы могут быть поставлены на службу трудящемуся человечеству Плодотворное развитие наук возможно лишь на основе единственно правильной теории познания — диалектического материализма. Разрабатывая вопросы теории познания и анализируя развитие естественны наук с позиций диалектического материализма, В. И. Ленин с большо прозорливостью и тонкостью отметал ложные концепции, ведущие идеалистическим выводам, и указывал пути прогрессивного движени в физике, химии, биологии. Этим он оказал неоценимую услугу естествознанию и тем его представителям, которые в поисках правильных философских позиций испытывали серьезные трудности и иной раз попадали в власть «учений», грубо извращавших революционный марксизм и пыташихся ревизовать основы исторического и диалектического материализма.

В эпоху идеологических «шатаний», спада революционного движени В. И. Ленин создал свой знаменитый труд «Материализм и эмпириокритицизм», в котором с громадной силой убеждения и со всей мощь блестящей логической аргументации разгромил позиции идеализма естествознании и творчески развил марксистское учение о познании мира

В. И. Ленин в книге «Материализм и эмпириокритицизм» делает гениалное по ясности и широте обобщение — надежное оружие для преодоления любых гносеологических заблуждений.

«*Единственное* «свойство» материи, — писал Ленин, — с признание которого связан философский материализм, есть свойство *быть объективно реальностью*, существовать вне нашего сознания» (В. И. Ленин, Соч т. 14, стр. 247).

Именно неожиданность, «диковинность» раскрывающейся перед нам теперь системы мира есть один из серьезных аргументов, подтверждающих объективность этого мира. Она нарушает идеалистическую гармони по которой все в мире предусмотрено сознанием и соответствует ему Наши понятия надо менять, приспособлять к этому открывающемус перед нами по-новому миру.

Эти понятия, как сказал Ленин, «должны быть также обтесаны обломаны, гибки, подвижны, релятивны, взаимосвязаны, едины в противоположностях, дабы обнять мир» (В. И. Ленин, Философские тетради Госполитиздат, 1947, стр. 121—122).

«Признание каких-либо неизменных элементов, — пишет Ленин, — «неизменной сущности вещей» и т. п. не есть материализм, а есть *метафизический*, т. е. антидиалектический материализм... Чтобы поставить вопрос с единственно правильной, т. е. диалектически-материалистической точки зрения, надо спросить: существуют ли электроны, эфир и *так дале* вне человеческого сознания, как объективная реальность или нет На этот вопрос естествоиспытатели так же без колебания должны буду ответить и отвечают постоянно *да*» (В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 248

Гениальные ленинские слова «... *и так далее...*» (см. предыдущую цитату), его утверждение о «бесконечности материи вглубь» (в пометках к конспекту «Науки логики» Гегеля), его высказывание о «неисчерпаемост электрона» (В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 249) показывают нам всю глубину и ширину ленинской мысли, учитывавшей в 1909 г. возможност (а следовательно, необходимость) дальнейшего, не имеющего границ проникновения в тайны природы. Достаточно указать, что в настоящее время наука знает, кроме электрона, больше двадцати качественно раличных типов элементарных частиц, ждущих своего Менделеева, который создаст для них новую систему.

Представители химической науки все больше в своей научной де-
тельности соприкасаются с новой физикой; в ближайшие годы это со-
рикосновение и взаимное проникновение должно развиваться еще быст-
рее. Развитие квантовой химии, использующей законы новой физики для
зучения сложного микромира молекул, уже показало всю сложность
противоречивость этого развития и привело к разнообразию мнений и
оттенков мнений с элементами механицизма и идеализма, встречающимися
ногда и у советских химиков. Необходимо усилить внимание к фило-
офским проблемам; каждый из нас должен активно владеть диалек-
ическим материализмом, использовать его как важнейшее научное
ружие в текущей научной работе. Следует глубоко осознать, что со-
етская наука, призванная служить самому передовому обществу в его
вижении к коммунизму, может выполнять свою высокую роль, только
сновываясь на передовой теории — диалектическом материализме, ко-
орым так блестяще и творчески владел великий Ленин.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ИЗ СВОБОДНЫХ АТОМОВ С ЕЕ СТРОЕНИЕМ. III*

В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов

Другие методы рассмотрения связи энергии и строения молекулы

Попытки представить энергию молекулы как сумму энергий связей и энергий взаимодействия связей. В некоторых работах [2] были сделаны попытки представить энергию молекулы как сумму некоторых величин (энергий связей) в числе, равном числу связей, и сумму величин (энергий попарных взаимодействий связей) в числе, равном числу пар связей в молекуле. Так например, для алканов в качестве основного уравнения, согласно такому методу рассмотрения, должно быть записано следующее:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{C-C} \varepsilon_{C-C} + \sum_{C-H} \varepsilon_{C-H} + \sum_{C-C,\, C-C} \varepsilon_{C-C,\, C-C} + \sum_{C-C,\, C-H} \varepsilon_{C-C,\, C-H} + \sum_{C-H,\, C-H} \varepsilon_{C-H,\, C-H}, \quad (1)$$

где ε_{C-C} и ε_{C-H} — энергии связей C — C и C — H в алканах, $\varepsilon_{C-C,\, C-C}$, $\varepsilon_{C-C,\, C-H}$ и $\varepsilon_{C-H,\, C-H}$ — энергии попарных взаимодействий связей C — C и C — C, связей C — C и C — H, связей C — H и C — H соответственно.

Результаты анализа содержания основных понятий, которые лежат в основе такой схемы и тех уравнений, к которым она приводит, показывают, что: 1) система понятий, которая содержится в основе такого метода рассмотрения энергии молекулы, является противоречивой и не находится в согласии ни со свойствами симметрии молекул, ни с другими известными теоретическими и экспериментальными представлениями об их строении; 2) уравнения для энергии образования молекулы, получающиеся при указанном методе рассмотрения, не дают ничего нового по сравнению с уравнениями описанных выше методов.

Докажем сначала второе из этих утверждений. Для этого рассмотрим числа связей C — C и C — H и числа попарных взаимодействий связей C — C и C — C, C — C и C — H, C — H и C — H в алканах. Очевидно, что числа связей C — C и C — H будут (см. часть II — [4]):

$$x_{C-C} = \sum_{\substack{i,\, j=1 \\ i \leqslant j}}^{4} n_{ij} = n - 1, \qquad x_{C-H} = \sum_{i=1}^{3} n_i = 2n + 2.$$

Попарные взаимодействия связей C — C распадутся на попарные взаимодействия связей $\eta_{C-C,\, C-C}$, имеющих один общий атом C, попа…

* Части I и II настоящей работы см. ЖФХ, 34, 241, 1960 и ЖФХ, 34, 489, 1960.

ные взаимодействия связей $\zeta_{C-C,\,C-C}$, стоящих через одну связь C — C з цепи, и т. д.:

$$\sum \varepsilon_{C-C,\,C-C} = \sum \eta_{C-C,\,C-C} + \sum \zeta_{C-C,\,C-C} + \cdots$$

Аналогично этому, для $\sum \varepsilon_{C-C,\,C-H}$ и $\sum \varepsilon_{C-H,\,C-H}$ будет

$$\sum \varepsilon_{C-C,\,C-H} = \sum \eta_{C-C,\,C-H} + \sum \zeta_{C-C,\,C-H} + \cdots,$$

$$\sum \varepsilon_{C-H,\,C-H} = \sum \eta_{C-H,\,C-H} + \sum \zeta_{C-H,\,C-H} + \cdots$$

Числа взаимодействий $\eta_{C-C,\,C-C}$, $\eta_{C-C,\,C-H}$, $\eta_{C-H,\,C-H}$, очевидно, будут совпадать с числами y_{CC}, y_{CH}, y_{HH}, вычисленными в части II (см. [4]). Взаимодействия связей $\zeta_{C-C,\,C-C}$ распадутся на два вида $\zeta^t_{C-C,\,C-C}$ и $\zeta^g_{C-C,\,C-C}$, аналогично тому как это было для попарных взаимодействий атомов во втором методе. Числа взаимодействий $\zeta^t_{C-C,\,C-C}$ и $\zeta^g_{C-C,\,C-C}$ будут совпадать с вычисленными ранее числами z^t_{CC} и z^g_{CC}. Эти рассуждения можно буквально повторить для взаимодействий $\zeta_{C-C,\,C-H}$ и $\zeta_{C-H,\,C-H}$, которые распадутся на пары $\zeta^t_{C-C,\,C-H}$, $\zeta^g_{C-C,\,C-H}$ и $\zeta^t_{C-H,\,C-H}$, $\zeta^g_{C-H,\,C-H}$, причем числа соответствующих взаимодействий будут z^t_{CH}, z^g_{CH} и z^t_{HH}, z^g_{HH}. Тогда уравнение (1) после подстановки чисел x_{CC}, x_{CH}, y_{CC}, y_{CH}, y_{HH}, z^t_{CC}, z^g_{CC}, z^t_{CH}, z^g_{CH}, z^t_{HH}, z^g_{HH} точно совпадает с уравнением (16) в [4] и повторением преобразований, приведенных в [4], может быть приведено к виду:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i,\, j=1,\, i\leqslant j}^{4} n_{ij} B_{ij}, \tag{2}$$

точно эквивалентному уравнению (23) из статьи [3] или (25) из статьи [4].

Таким образом рассмотренный метод со стороны математической формы уравнений не дает ничего нового по сравнению с уравнениями (23) в [3] и (25) в [4] и приводит к уравнению (2), менее общему, чем уравнения (14) в [3] и (38) в [4].

Рассмотрим теперь содержание понятий, которые лежат в основе рассматриваемого метода, их логическую связь между собой и с прочно установленными теоретическими представлениями и экспериментальными данными. В рассматриваемом методе, с одной стороны, вводится представление об энергиях отдельных химических связей, в частности, в алканах — связей C — C и C — H. При этом все связи C — C считаются одинаковыми по энергии (ε_{C-C}) и все связи C — H также одинаковыми по энергии (ε_{C-H}). Далее постулируется, что энергия молекулы не равна сумме энергий связей C — C и C — H, а включает также некоторые величины, которые трактуются как энергия взаимодействия связей. Эти положения, взятые совместно, можно понять таким и только таким образом, что, если бы взаимодействий связей не было, то энергии всех связей C — C (или C — H) были бы равны между собой и равны ε_{C-C} или ε_{C-H}). Но, согласно положению о наличии энергии взаимодействия связей, связи C — C (или C — H) взаимодействуют друг с другом в реальной молекуле, а, следовательно, в результате этого взаимодействия энергия связи C — C (или C — H) в реальной молекуле уже не будет равна ε_{C-C} или ε_{C-H}, а отсюда, в свою очередь, следует, что величина ε_{C-C} (или ε_{C-H}) не является в действительности энергией какой-либо реальной связи C — C (или C — H), а является некоторой фиктивной величиной, не относящейся ни к какой реальной связи C — C

(или С — Н) в молекуле, т. е., иными словами, хотя рассматриваемы метод исходит якобы из рассмотрения связей и их энергий, в действи тельности в нем фигурируют величины, являющиеся фиктивными, н имеющие отношения к реальным связям С — С (или С — Н) в молекуле

В рассмотренном методе принимается, что энергии всех связей С — Н равны между собой и энергии всех связей С — С равны между собой Однако рассмотрение уже простейших молекул, например *н*-пропана и *н*-бутана (см. часть I — [3]), показывает, что связи С — Н в *н*-пропан и *н*-бутане не все эквивалентны на основании симметрии, так же как и связи С — С в *н*-бутане и других алканах не все эквивалентны, поэтому величины ε_{C-C} и ε_{C-H} не являются энергиями реальных связей С — С и С — Н, так как отдельные виды связей С — С и отдельные виды свя зей С — Н должны отличаться по энергии в соответствии со сказан ным в [3, 4].

Если внимательно рассмотреть содержание рассматриваемого метода то окажется, что в действительности этот метод полностью совпадае с методом представления энергии молекулы, как суммы попарных взаимо действий атомов (см. [1,4]), но только использует непоследовательную противоречивую терминологию. Действительно, величины энергии связе ε_{C-C} и ε_{C-H} в рассматриваемом методе в действительности являютс не энергиями связей С — С и С — Н, а попарными взаимодействиям атомов С (или атомов С и Н), связанных химической связью. Величин $\varepsilon_{C-C,\,C-C}$, $\varepsilon_{C-C,\,C-H}$ и $\varepsilon_{C-H,\,C-H}$ в действительности являются энергиям попарных взаимодействий двух атомов С между собой, атома С и атома Н между собой, двух атомов Н между собой, т. е. имеют смысл η_{CC}, η_{CH}, η_{HH}, ζ_{CC}, ζ_{CH}, ζ_{HH} и т. д., рассмотренных в [1,4]. При таком изменени содержания понятий рассмотренного метода, без чего он противоречи этот метод оказывается тождественным методу попарных взаимодействи атомов и не дает ничего нового. Здесь, при этом, с совершенной яс ностью, на основании сказанного выше, выясняется, что в действител ности как энергии связей С — Н и С — С могут рассматриваться н величины ε_{C-H} или ε_{C-C}, фигурирующие в рассмотренном методе, а вели чины h_i и h_{ij}, которые в соответствии с известными фактами и теорет ческими представлениями оказываются различными для связей С — Н С — С различных видов.

Таким образом рассмотренный нами метод [2] в отношении его при ципиальной стороны является нелогичным, внутренне противоречивы а в отношении вида уравнений, к которым он приводит, не дает ниче нового по сравнению с первыми двумя методами. При правильной тра товке смысла отдельных членов в его основном уравнении, этот мет точно совпадает с методом представления энергии молекулы как сумм попарных взаимодействий атомов.

Попытка связать энергию молекулы с электро ными зарядами связей. В работе Г. В. Быкова [5] принимаетс что энергия алкана может быть выражена уравнением:

$$Э_{C_nH_{2n+2}} = \Delta_{CC} \sum q_{CC} + \Delta_{CH} \sum q_{CH}, \quad ($$

где Δ_{CC} и Δ_{CH} — постоянные, а q_{CC} и q_{CH} — некоторые величины, кот рые автор работы называет «эффективными зарядами связей» СС и С соответственно. Суммирование производится по всем связям С — и С — Н.

Легко видеть, что, внося Δ_{CC} и Δ_{CH} под знак сумм и вводя обозн чения:

$$\Delta_{CC} q_{CC} = \varepsilon_{C-C}, \quad \Delta_{CH} q_{CH} = \varepsilon_{C-H}, \quad ($$

ы получим уравнение

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum \varepsilon_{C-C} + \sum \varepsilon_{C-H}, \tag{5}$$

. е. основное уравнение первого метода [3]. Для его конкретного спользования необходима классификация связей С — С и С — Н либо епосредственно по энергиям ε_{C-C} и ε_{C-H}, либо (что совершенно эквиалентно, поскольку Δ_{CC} и Δ_{CH} — постоянные) по величинам q_{CC} и q_{CH}. Если при классификации связей С — С и С — Н учитывать только ближайшее окружение связей С — С и С — Н, то как по величинам ε_{C-C} и ε_{C-H}, так и по величинам q_{CC} и q_{CH} получим одну и ту же классификацию, точно совпадающую с классификацией (Б) (см. [3] раздел второй) о числу и характеру видов связей С — С и С — Н. Тогда для связи $C_i - C_j$ энергия связи будет $\varepsilon_{C_i-C_j}$ и эффективный заряд $q_{C_i-C_j}$; а для вязей С — Н соответствующие величины будут ε_{C_i-H} и q_{C_i-H}. Уравнеие (5) примет вид:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i,\,j=1\\ i\leqslant j}}^{4} n_{ij}\varepsilon_{C_i-C_j} + \sum_{i=1}^{3} n_i\varepsilon_{C_i-H}, \tag{6}$$

овершенно эквивалентный уравнению (5) первого метода [3], и путем реобразований, приведенных в указанной работе, приведется к виду:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i,\,j=1,\\ i\leqslant j}}^{4} n_{ij}A_{ij}, \tag{7}$$

де A_{ij} равняется

$$A_{ij} = \varepsilon_{C_i-C_j} + \left(\frac{4-i}{i}\right)\varepsilon_{C_i-H} + \left(\frac{4-j}{j}\right)\varepsilon_{C_j-H} \quad (i,\, j = 1,\, 2,\, 3,\, 4;\; i \leqslant j).$$

Если использовать постулированную выше связь между $\varepsilon_{C_i-C_j}$, ε_{C_i-H} числами $q_{C_i-C_j}$, q_{C_i-H}, то A_{ij} можно представить так:

$$A_{ij} = q_{C_i-C_j}\Delta_{CC} + \left(\frac{4-i}{i}\right)q_{C_i-H}\Delta_{CH} + \left(\frac{4-i}{j}\right)q_{C_j-H}\Delta_{CH}. \tag{8}$$

аким образом в отношении формы получающихся уравнений рассмотенная работа [5] при учете только ближайшего окружения связи не ает нового по сравнению с уравнением (5) части I, выведенным в 1950 г. работе [6]*, если на величины $q_{C_i-C_j}$ и q_{C_i-H} не накладывается никаких условий, кроме (4), где Δ_{CC} и Δ_{CH} — произвольные константы. днако в упомянутой работе [5] на числа $q_{C_i-C_j}$ и q_{C_i-H} накладываются ополнительные условия. Там принимается, что $q_{C_i-C_j}$ и q_{C_i-H} для свяей имеет вид сумм

$$\begin{aligned} q_{C_i-C_j} &= q_{iC} + q_{jC}, \\ q_{C_i-H} &= q_{iH} + 1, \end{aligned} \tag{9}$$

* Следует отметить только, что представления работы [5] в том виде, как они ам изложены, не допускают учета поворотной изомерии.

где q_{iC} и q_{jC} — «эффективные заряды», вносимые атомами C_i и C_j «эффективный заряд связи» $C_i - C_j$, и q_{iH} — «эффективный заряд», вно симый атомом C_i в «заряд» связи $C_i - H$. «Эффективный заряд связи» вносимый атомами H в связь $C_i - H$, принимается равным единице.

Кроме условий (9) на q_{iC}, q_{jC}, q_{iH} накладываются условия, чтоб для данного атома

$$\sum q_{iC} + \sum q_{iH} = 4. \qquad (10)$$

Последнее условие при учете только ближайшего окружения связ (и, следовательно, ближайшего окружения каждого атома), очевидно перейдет в следующее:

$$iq_{iC} + (4-i)\, q_{iH} = 4 \qquad (11)$$

или

$$q_{iC} + \left(\frac{4-i}{i}\right) q_{iH} = \frac{1}{i}\, 4 \qquad (12)$$

и, аналогично,

$$q_{jC} + \left(\frac{4-j}{j}\right) q_{jH} = \frac{1}{j}\, 4.$$

Из (12) получим

$$q_{iC} + q_{jC} + \left(\frac{4-i}{i}\right)(q_{iH}+1) + \left(\frac{4-j}{j}\right)(q_{jH}+1) = \frac{8}{i} + \frac{8}{j} - 2 \qquad (13)$$

или

$$q_{C_i-C_j} + \left(\frac{4-i}{i}\right) q_{C_i-H} + \left(\frac{4-j}{j}\right) q_{C_j-H} = \frac{8}{i} + \frac{8}{j} - 2; \qquad (14)$$

откуда

$$\left(\frac{4-i}{i}\right) q_{C_i-H} + \left(\frac{4-j}{j}\right) q_{C_j-H} = 8\left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right) - 2 - q_{C_i-C_j}. \qquad (15)$$

Это специальное условие*, принятое в работе [5], являющееся след ствием (9) и (12), если его ввести в уравнение (7) и выражение (9 делает уравнение (7) менее общим и ухудшает степень его соответстви

---

* Для рассматриваемой классификации связей (учет ближайшего окружени

$$\sum q_{CC} + \sum q_{CH} = \sum_{i,\, j=1,\, i \leqslant j}^{4} n_{ij}\, q_{C_i-C_j} + \sum_{i=1}^{3} n_i\, q_{C_i-H},$$

что при учете уравнений (4) части I дает

$$\sum q_{CC} + \sum q_{CH} = \sum_{i,\, j=1,\, i \leqslant j}^{4} n_{ij} \left[q_{C_i-C_j} + \left(\frac{4-i}{i}\right) q_{C_i-H} + \left(\frac{4-j}{j}\right) q_{C_j-H} \right]. \qquad (14a)$$

Учет (14а) и (14) дает

$$\sum q_{CC} + \sum q_{CH} = \sum_{i,\, j=1,\, i \leqslant j} n_{ij} \left[\frac{8}{i} + \frac{8}{j} - 2\right] = 6n + 2 = N, \qquad (15a)$$

где N — общее число валентных электронов в алкане. Таким образом (15а) д рассматриваемой классификации связей является следствием (9) и (12), а не незав симым условием, как это принимается в работе [5].

кспериментальным данным. Действительно, используя (15), получим з (8)

$$A_{ij} = (\Delta_{CC} - \Delta_{CH})\, q_{C_i - C_j} + \left[8 \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right) - 2 \right] \Delta_{CH} =$$

$$= (\Delta_{CC} - \Delta_{CH})\, q_{iC} + \left[\frac{8}{i} - 1 \right] \Delta_{CH} + (\Delta_{CC} - \Delta_{CH})\, q_{jC} + \left[\frac{8}{j} - 1 \right] \Delta_{CH} \,, \quad (16)$$

ли

$$A_{ij} = S_i + S_j \,, \quad (17)$$

де

$$S_i = q_{iC} (\Delta_{CC} - \Delta_{CH}) + \left[\frac{8}{i} - 1 \right] \Delta_{CH}, \; S_j = q_{jC} (\Delta_{CC} - \Delta_{CH}) + \left[\frac{8}{j} - 1 \right] \Delta_{CH}. \quad (18)$$

Таким образом оказывается, что если в уравнении (5) части I десять еличин A_{ij} (с учетом этана) или девять величин A_{ij} (исключая этан) влялись независимыми постоянными, то в выражениях (17), являющихся следствиями условий (9) и (12), величины A_{ij} и, следовательно, нергия алкана $E_{C_nH_{2n+2}}$ выражаются через четыре независимых постоянных $S_i (i = 1, 2, 3, 4)$.

Следовательно, требования (9) и (12), наложенные в рассматриваемой работе на q_{CC} и q_{CH}, приводят к тому, что энергия образования алкана представляется функцией четырех постоянных:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i,\, j=1, \\ i \leqslant j}}^{4} n_{ij} (S_i + S_j), \quad (19)$$

что приводит к значительному ухудшению сходимости между рассчитанными и экспериментальными значениями $E_{C_nH_{2n+2}}$, как это и следовало ожидать.

По поводу физических представлений работы [5] следует отметить, что вводимые в ней «эффективные заряды связей» фактически просто являются числами, удовлетворяющими уравнениям (9) и (12), а положение о пропорциональности энергий связей в этих «зарядах» сводится к предположению пропорциональности энергий связей числам, удовлетворяющим уравнениям (9) и (12). В действительности нельзя разделить «электронное облако» молекулы по связям иначе, как условно, а предположение о пропорциональности энергии связи и «заряда» связи противоречит основным квантово-механическим представлениям и уравнениям *. Что касается попытки автора работы [5] связать числа q_{CC} и q_{CH} с так называемыми «электроотрицательностями», то мы на ней останавливаться не будем. Несостоятельность введения этого понятия и произвольность его содержания были основательно разобраны в работе [7], к которой мы отсылаем интересующихся.

Среди работ, рассматривающих связь энергии образования со строением молекулы, следует упомянуть также ряд других работ [7—12]. Однако в этих работах не дается достаточно подробного теоретического обоснования и анализа используемых понятий, и поэтому формулы, приводимые в упомянутых работах, следует рассматривать как эмпирические, и мы их разбирать не будем.

---

* Энергия всегда получается из волновой функции при помощи соответствующего оператора, например оператора H. Заряд, или плотность заряда, определяется только квадратом модуля волновой функции.

О связи других физико-химических свойств со строением молекулы

Вопрос о связи других физико-химических свойств (помимо энерги образования) со строением молекулы имеет близкое отношение к вопро сам, рассмотренным выше. Мы не можем разбирать здесь этот вопро подробно, так как он далеко выходит за рамки настоящей работы. Отме тим только, что представления первого метода (суммирование свойств по связям) могут быть непосредственно использованы для установлени связи между строением молекулы и рядом физико-химических свойст соответствующих веществ.

В частности, в ряде работ [13—21] было показано, что уравнение (5 части I, основанное на классификации связей С — С и С — Н [(Б) ил (Г)], хорошо отображает закономерности в таких физико-химически свойствах, как теплота сгорания, молярный объем, молярная рефракция теплота испарения, логарифм давления пара, средняя магнитная воспри имчивость, изменение термодинамического потенциала при образовани из элементов и других.

Из уравнения (5) части I вытекают для перечисленных физико-химиче ских свойств некоторые специальные закономерности. Важнейшая и них состоит в том, что алканы могут быть разделены на такие гомологи ческие группы, в каждой из которых ΔP (изменение одного из перечис ленных выше свойств P) при переходе от алкана данной гомологичес кой группы к нормальному с тем же числом атомов постоянно и н зависит от n — числа атомов углерода в алкане. Разделение алканов н такие гомологические группы приводит к тому, что в каждой гомологи ческой группе свойство P линейно зависит от n — числа атомов углерод в алкане [13, 18, 19].

Этот результат приводит к двум важным следствиям [20, 21]. Во первых, любые два разные свойства (P и Q) из числа перечисленны одной гомологической группы алканов оказываются линейно связанными Во-вторых, свойство P одной гомологической группы алканов оказываетс линейно связанным со свойством Q другой гомологической группы алка нов. За детальными сведениями об этих закономерностях, являющихс прямым математическим следствием уравнения (5) части I и их возмож ным использованием, мы отсылаем читателей к оригинальным работам*

Следует отметить, что представления первого метода, соответствующи классификации химических связей, и вытекающие из них уравнения связывающие строение молекул и разные физико-химические свойств веществ, были разработаны не только для алканов, но и для углеводородо других классов (алкенов, алкинов, полиенов, алкилцикланов, алкилбен золов, конденсированных ароматических углеводородов [13]), а такж для органических соединений формулы $C_nH_{2n+2-K}X_K$, где X — однова лентная замещающая группа [22]. Полученные результаты хорошо согла суются с экспериментом. Очевидно, что связь между энергией образовани и строением молекул может быть установлена, опираясь на представле ния и пути расчета как первого, так и второго методов, изложенны выше, не только для углеводородов, но и для молекул других органич ских соединений, причем результирующие уравнения могут быть полу чены, если желательно, и квантово-механическим путем, аналогично том как это было сделано выше (см. [3]) или в работе [23] для алканов.

Выводы

1. Показано, что попытка представить энергию образования молеку лы как сумму энергии связей и энергий взаимодействия связей основан на внутренне противоречивой системе представлений, а в математическо

* См. также [24].

тношении приводит к уравнениям, не дающим ничего нового по сравнению с уравнениями первого и второго методов (см. части I и II).

2. Показано, что попытки связать энергию связи с так называемыми электронными зарядами» связей приводят к уравнениям, хуже отображающим экспериментальные закономерности, чем уравнения первого и второго методов, выведенные в эквивалентном приближении. Указано, что онятие «электронных зарядов связей» в работе [5] является чисто формальным и не может быть обосновано; попытки связать числа «эффективых зарядов» связей с энергиями связей противоречат квантово-механическим представлениям и уравнениям.

3. Указано, что формулы, связывающие энергию образования и строения молекулы алканов, полученные первым методом, при соответствующем изменении физического смысла постоянных хорошо отображают акономерности в других физико-химических свойствах веществ (молярый объем, молярная рефракция, теплота испарения, логарифм давления ара, средняя магнитная восприимчивость, изменение термодинамического потенциала при образовании моля вещества из элементов). Эти езультаты могут быть объяснены и обоснованы на основании представлений о типах и видах связей C — C и C — H, введенных ранее [6].

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
16.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263, 1952.
2. Hsu Kwang-Hsien and Chao Shen, Хуасюэсюэбао, Acta chimica 22, 426, 1956.
3. В. М. Татевский, Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 241, 1960.
4. В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 489, 1960.
5. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 11, 1342, 1956.
6. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 75, 819, 1950; 74, 287, 1950.
7. В. П. Спиридонов, Диссертация, Химический факультет МГУ, 1958.
8. W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 34, 413, 1945.
9. E. J. Prosen, W. H. Johnston, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 3, 51, 1946.
0. H. Wiener, J. Chem. Phys., 15, 766, 1947; J. Phys. Chem., 52, 1082, 1948.
1. D. R. Platt, J. Phys. Chem., 56, 328, 1952.
2. J. B. Greenshields, F. D. Rossini, J. Phys. Chem., 62, 271, 1958.
3. В. М. Татевский, Диссертация, МГУ,1951, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд-во МГУ, М., 1953.
4. В. М. Татевский, Уч. зап. МГУ, 174 (неорганическая и физическая химия), 235, 1955.
5. В. И. Зиборов, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский, Ж. физ. химии, 32, 707, 1958.
6. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 109, 131, 1956.
7. В. М. Татевский, Ж. общ. химии, 28, 2935, 1958.
8. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 113, 886, 1957.
9. В. М. Татевский и В. А. Бендерский, Ж. общ. химии, 28, 1733, 1958.
0. В. М. Татевский, Ж. физ. химии, 32, 1168, 1958.
1. В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 4, 205, 1958.
2. Ю. А. Пентин, Докл. АН СССР, 119, 106, 1958.
3. В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Докл. АН СССР, 126, 823, 1959.
4. В. М. Татевский, В. А. Бендерский и С. С. Яровой, Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов, Гостехиздат, 1960.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Е. И. Колобов

Полимеры не кристаллизуются полностью [1]. В них наряду с упорядоченными областями имеются аморфные области [2—4].

С целью выяснения характера распределения аморфных и упорядоченных областей в кристаллическом полимере нами изучались термомеханические свойства этих полимеров в изотропном и ориентированном состояниях, определялись также термические удлинения пленок полимеров с различной степенью ориентации. При интерпретации полученных результатов использовались данные рентгеноструктурного анализа Бунна и Алкокка [5].

Экспериментальная часть

Термомеханические свойства кристаллических полимеров в изотропном состоянии. Производилось растяжение пленок сечением 0,5—1 *мм*², длиной 30—80 *мм* на усовершенствованных для этой цели динамометрических весах (рис. 1).

Образец полимера в виде узкой ленты зажимается в зажимы *1*. Нижний зажим одновременно захватывает с одной стороны образец, а с другой — лепесток, припаянный к стойке *2*, и таким образом укрепляется на ней. Верхний зажим одновременно с образцом захватывает лепесток тяги *3*. Тяга *3* изготовляется из стальной проволоки. Верхний конец тяги заканчивается Г-образным крючком, поперечная часть которого представляет собой трехгранную призму. Детали *1*, *2*, *3* представляют собой растягивающую систему, которая вместе с образцом подвешивается за ушко рычага *11*. Рычаг *11* имеет на коротком конце агатовую призму *10*, посредством которой он опирается на опору *9*. Длинный конец рычага имеет ушко и тонкую прорезь, через которую заводится стальная нить *12*. Один конец нити укрепляется на верхней тяге *13*, а другой конец заканчивается металлическим шариком такой величины, чтобы он свободно проходил через ушко рычага, но не мог бы проскочить через прорезь. Отношение плеч рычага 5 : 1. Тяга *13* вешается на одно из плеч коромысла весов.

После того как растягивающая система вместе с образцом собрана, в дно стакана *4* ввинчивается втулка *5*, которая в центре имеет вертикальное отверстие для стойки *2*. При ввинчивании втулки *5* стойка *2* пропускается через отверстие и в нужный момент зажимается там зажимным винтом. После этого втулка *5* закрепляется контргайкой.

Для уменьшения теплопередачи стакан *4* соединяется с фланцем *8* через асбоцементную муфту *7*. При работе на стакан *4* надевается вертикальная электропечь. Копельхромелевая термопара вводится в стакан с таким расчетом, чтобы спай оказался на уровне середины образца полимера.

Измерение угла коромысла весов отсчитывается при помощи оптического отсчетного устройства. Зеркальце *14* отсчетного устройства укрепляется при помощи кронштейна на коромысле весов.

Деформация отсчитывается по шкале отсчетного устройства с точностью 10^{-3} *мм*, растягивающее усилие определяется по нагрузке на чашке весов с точностью до 0,05 *г*.

Определялись обратный модуль и разность обратных модулей для 0 и для 10 сек. в гуковской области кривой, выражающей связь напряжения и деформации. Гуковская область находилась из условия линейности связи между напряжением и деформацией при трех нагрузках различной величины.

Во избежание ошибок, связанных с неточностью определения сечения, термомеханические свойства изучались на одном и том же образце. Относительная погрешность не превышала ±3%.

При работе с ориентированными образцами под опору *9* подкладывались калиброванные плитки с таким расчетом, чтобы по мере термической усадки образца можно было уменьшить расстояние между зажимами *1*, вынимая некоторое количество плиток.

Перед началом эксперимента образец полимера выдерживался при наивысшей температуре опыта в течение 30 мин. для того, чтобы устранить

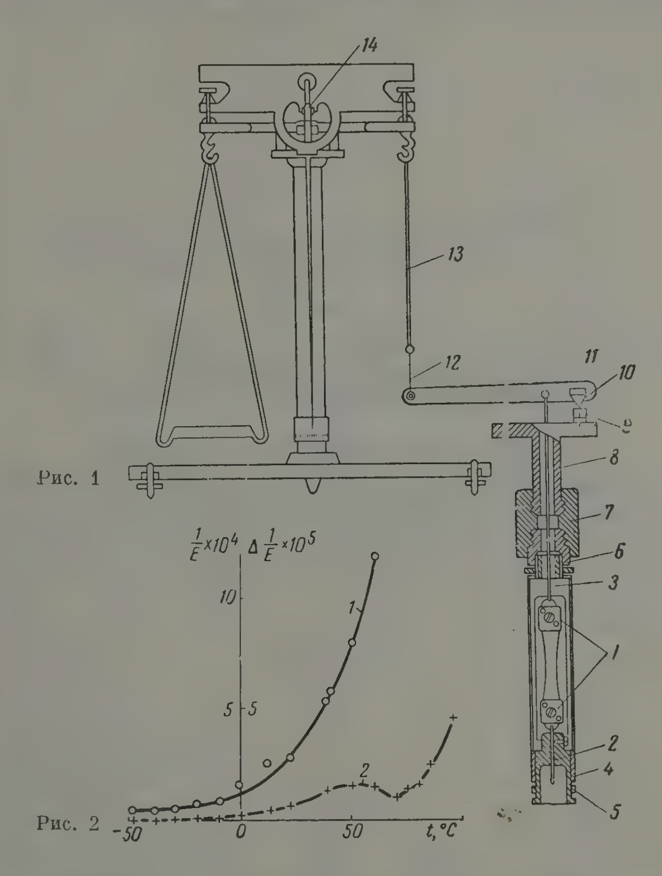


Рис. 1. Динамометрические весы

Рис. 2. Термомеханические свойства полиэтилена: *1* — обратные модули десятисекундной деформации, *см²/кг*, *2* — разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (6—10), *см²/кг*

влияние релаксационных явлений, вызванных возможными перенапряжениями. Затем температура снижалась скачками от измерения к измерению.

Перед каждым измерением температура выдерживалась постоянной в течение 10 мин. Затем проверялось в течение 1 мин., не происходит ли смещение по шкале отсчетного устройства. При отсутствии смещения начального положения производились отсчеты деформации через 10 и 60 сек. после приложения нагрузки.

Термомеханические свойства изучались у полимеров различной полярности. Из неполярных полимеров были выбраны полиэтилен, гуттаперча, политетрафторэтилен (тефлон), из полимеров со слабо выраженной

полярностью — полихлортрифторэтилен, из полимеров с сильно выра-
женной полярностью — капрон. Некоторые из этих полимеров изуча-
лись Шмидером и Вольфом [6] методом крутильных колебаний.

Для сравнения были изучены также термомеханические свойств-
аморфных полимеров: полиметилметакрилата и полистирола. Был-

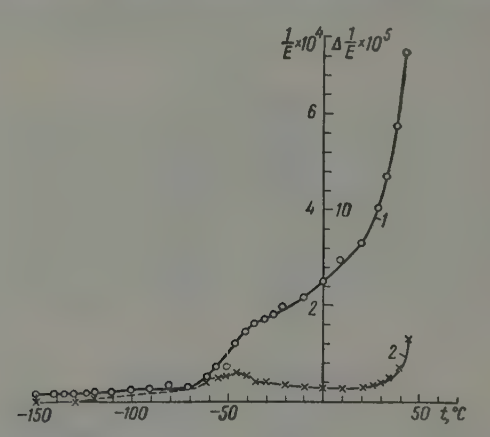


Рис. 3. Термомеханические свойства гуттаперчи: *1* — обратные модули десятисекундной деформации, *см²/кг*, *2* — разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (60—10), *см²/кг*

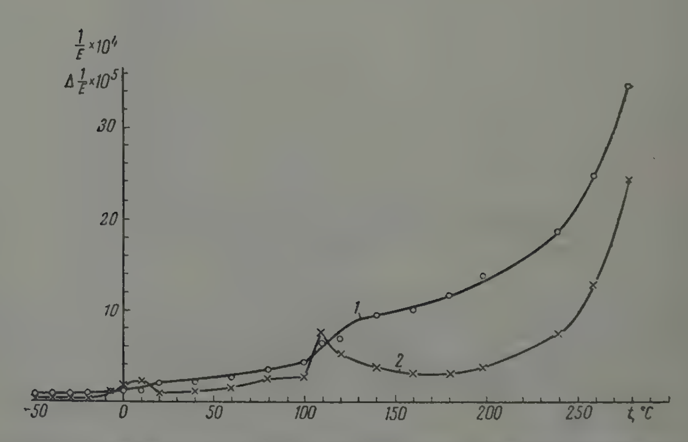


Рис. 4. Термомеханические свойства тефлона (политетрафторэтилен): *1* — обратные модули десятисекундной деформации, *см²/кг*, *2*—разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (60—10), *см²/кг*

найдено, что их температуре стеклования соответствует обратный моду-
$5-10\cdot10^{-5}$ *см²/кг* и разность обратных модулей для 60 и 10 сек. око-
10^{-5} *см²/кг*.

Результаты измерений показали, что в соответствии с литературны-
данными механические свойства кристаллических полимеров изменяют-
скачками. Такие скачки или механикотермические переходы, как о-

іногда называются, наблюдаются при тех же температурах, при каких ни зафиксированы в более ранних работах. Было замечено, что если ронумеровать переходы в порядке возрастания температур, то у полярных полимеров соответствующие переходы лежат при более высоких емпературах, чем у неполярных. Исключение составляет капрон. У него

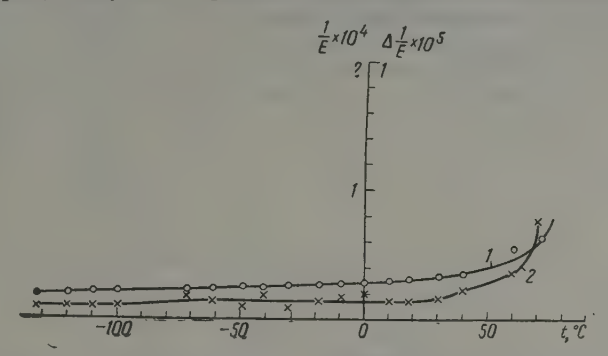
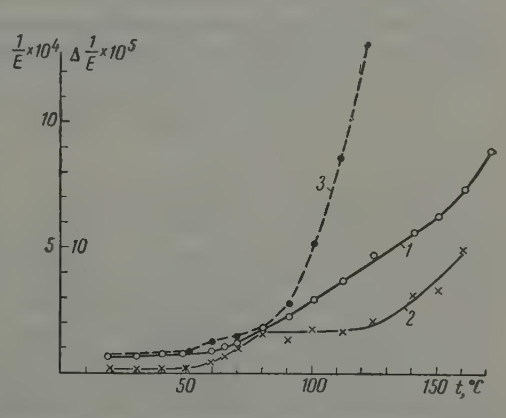
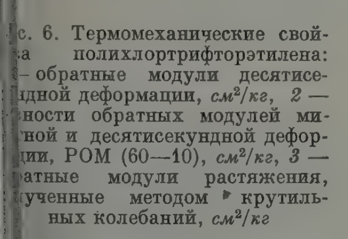


Рис. 5. Термомеханические свойства сополимера хлорвинила и хлорвинилидена: *1* — обратные модули десятисекундной деформации, *см²/кг*, *2* — разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (60—10), *см²/кг*

роме переходов, свойственных полярным полимерам, дополнительно іеется при —110° переход, свойственный неполярным полимерам.

У неполярных полимеров при возрастании температуры обратный модль в области переходов резко увеличивается, а разность обратных молей (РОМ) образует пик (рис. 2—4), в то время как у полярных поли-




с. 6. Термомеханические свойа полихлортрифторэтилена: — обратные модули десятисендной деформации, *см²/кг*, *2* — ности обратных модулей миной и десятисекундной деформции, РОМ (60—10), *см²/кг*, *3* — атные модули растяжения, учениые методом крутильных колебаний, *см²/кг*

ров изменяется наклон кривой обратный модуль — температура, разность обратных модулей (60—10 сек.) скачкообразно возрастает с. 5—7).

Интересно, что у всех полимеров второй, а у капрона третий переход инается с механических характеристик, соответствующих механиким характеристикам аморфных полимеров при температуре стеклоия: обратный модуль — $6\cdot10^{-5}$—10^{-4} *см²/кг*, разность обратных моей для 60 и 10 сек.— около 10^{-5} *см²/кг*.

У полиэтилена известный из литературы [6] второй переход при —10° им методом не обнаружен, но и здесь обратный модуль близок к веине 10^{-4} *см²/кг*.

У некоторых полимеров (полиэтилен, тефлон) при более высоки температурах наблюдается еще третий переход, при котором максимум разности обратных модулей для 60 и 10 сек. соответствует обратный мо дуль порядка $5 \cdot 10^{-4}$ *см²/кг*.

Резкое изменение механических свойств в области предплавлени у полиэтилена и политетрафторэтилена (тефлона) начинается при знач

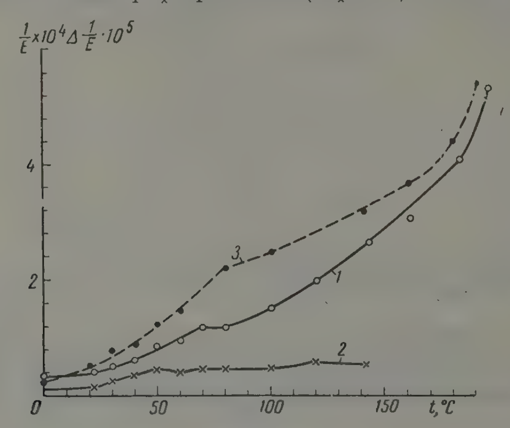


Рис. 7. Термомеханические свойства капрона: *1* — обратные модули десятисекундной деформации, *см²/кг*, *2* — разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (60—10), *см²/кг*, *3* — обратные модули растяжения, полученные методом крутильных колебаний, *см²/кг*

нии обратного модуля десятисекундной деформации $\sim 1{,}5-2 \cdot 10^{-3}$ *см²/* У остальных кристаллических полимеров эти изменения начинают при значениях обратного модуля, соответствующих следующему терм

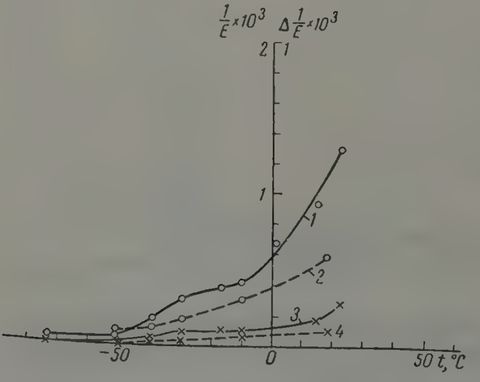


Рис. 8. Термомеханические с ства ориентированной гуттапе *1,2* — обратные модули десят кундной деформации вдоль (поперек (*2*) ориентации, *см* *3, 4* — разности обратных м лей минутной и десятисекун деформации, РОМ (60—10) в (*3*) и поперек (*4*) ориентации,*с.*

механическому переходу: у полимеров с одним переходом (сополи около 10^{-4} *см²/кг*, а у полимеров с двумя переходами (гуттаперча, п хлортрифторэтилен, капрон) — около $5 \cdot 10^{-4}$ *см²/кг*.

Т е р м о м е х а н и ч е с к и е с в о й с т в а к р и с т а л л и с к и х п о л и м е р о в в о р и е н т и р о в а н н о м с о с т о я н Термомеханические свойства ориентированных полимеров, так же к изотропных, исследовались в области гуковских деформаций.

Ориентация пленок производилась при комнатной температуре. бразцы вырубались вдоль и поперек ориентации.

Для пленок ориентированных гуттаперчи (рис. 8) и тефлона (рис. 9) зменения механических свойств исследовались в интервале от темпе-атур второго перехода до температуры предплавления, для пленок олиэтилена механические характеристики определены только для 19°. казалось, что величина и характер температурных изменений обратных одулей у ориентированных полимеров очень сильно зависят от того, каком направлении они деформируются по отношению к направлению риентации.

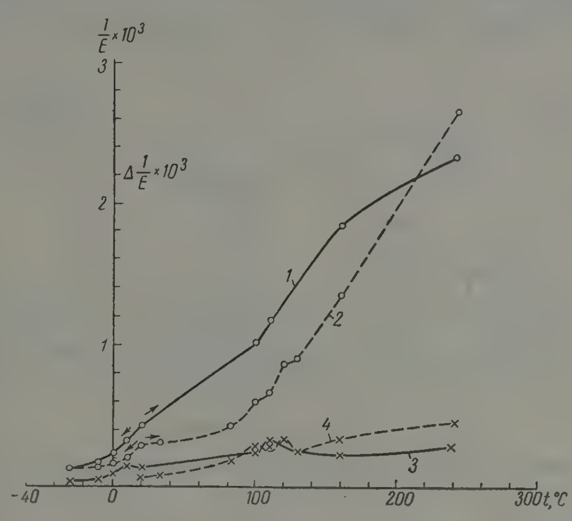


Рис. 9. Термомеханические свойства ориентированного тефлона (политетрафторэтилен): *1,2* — обратные модули десятисекундной деформации, вдоль (*1*) и поперек (*2*) ориентации, *см²/кг*; *3,4* — разности обратных модулей минутной и десятисекундной деформации, РОМ (60—10), вдоль (*3*) и поперек (*4*) ориентации, *см²/кг*

Сопоставляя полученные результаты с ранее полученными данными я изотропных полимеров (рис. 3 и 4), замечаем, что на кривой для растя-ния вдоль ориентации «переходы» расположены точно так же, как и кривой для изотропного состояния. Наоборот, кривые, соответствую-е деформации в поперечном направлении, иногда «переходов» не обна-живают, например у гуттаперчи (рис. 8). Заметно, что в начале обла-второго «перехода» кривые, выражающие зависимость обратного мо-ля от температуры, для деформаций в направлении ориентации и для формаций в поперечном направлении пересекаются. При температурах же точки пересечения обратные модули растяжения по направлению иентации несколько меньше обратных модулей поперечного растяже-я. Но при температурах выше температуры второго перехода обратный дуль продольной деформации становится почти вдвое больше модуля перечной деформации.

Для ориентированного полиэтилена при деформации в направлении иентации при 19° обратный модуль равен $1{,}88\cdot 10^{-4}$ *см²/кг*, а обратный дуль при деформации в поперечном направлении равен $2{,}1\cdot 10^{-4}$ *см²/кг*. Разница находится в пределах ошибок опыта. Если учесть, что «второй реход» у полиэтилена лежит около —10°С [6], то оказывается, что у этого лимера обратные модули в обоих направлениях по отношению к ориен-

тации практически равны между собою, даже при температурах вы
области второго перехода.

Термические удлинения кристаллически полимеров в направлении ориентации. Определ лись термические удлинения в направлении ориентации у полиэтилен политетрафторэтилена (тефлона), капрона и полихлортрифторэтилев Для сравнения исследовались также термические удлинения вытянут аморфных полимеров. Измерения производились следующим образо

Лента полимера *1* (рис. 10) накалывалась на кварцевые крючки *2* и *3* нерав длины, изготовленные из кварцевой нити толщиной 0,5 *мм*. Короткий крючок *2* не движно прикреплялся к жестяной пластинке *4* с отверстием. Длинный крючок про скался через это отверстие и свободно висел на исследуемой ленте. Груз *6* величин

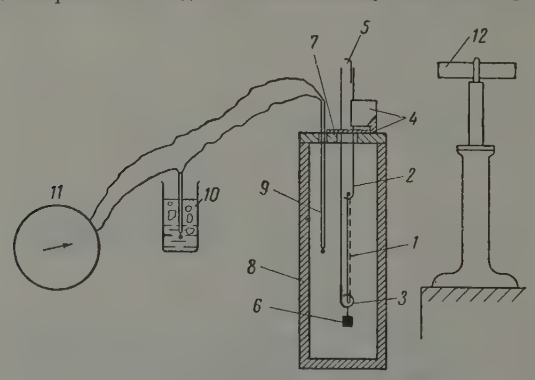


Рис. 10. Схема установки для определения термических удлинений

1—2 *г* предохранял ленту от продольного изгиба и обеспечивал достаточное натяже системы. Собранная таким образом система опускалась в вертикальную электров *8* через отверстие в крышке *7*.

Термопара *9* устанавливалась с таким расчетом, чтобы ее спай находился приме на уровне середины образца. Другой спай термопары помещался в тающий лед Отсчеты температуры производились по милливольтметру. Удлинения измерял микроскопом с десятикратным увеличением *12* по изменению расстояния между ук телем *5* и верхним концом крючка *3*. Указатель изготавливался из тонкой кварце нити и наклеивался на короткий крючок.

При каждой новой температуре образец перед отсчетом выдерживался в тече 10 мин. При работе с ориентированными пленками образец предварительно отпуска выдерживался в течение 3 час. для кристаллических и 7 час. для аморфных полиме при температуре верхнего предела области измерений.

При этом длина образца у кристаллических полимеров сокращалась до некото вполне определенной величины, по-видимому, равновесной для каждой температ отпуска. У ориентированных аморфных полимеров сокращение длины не дост равновесной величины, но через 7 час. становилось едва заметным.

После отпуска пленки проводились измерения, причем температура от измере к измерению понижалась скачками. Затем таким же образом производились измер в обратном порядке до температуры отпуска. Такие циклы повторялись до тех пока отсчеты не становились воспроизводимыми. Обычно воспроизводимость отсч устанавливалась уже при втором цикле. Погрешность не превышала $\pm$ 2,5 первоначальной длины образца.

Результаты измерений для кристаллических полимеров приве на рис. 11—14, а для аморфных — на рис. 15. Во всех случаях по абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — относительные у нения.

Обращает внимание то, что при небольших температурах отп образцы ориентированных кристаллических полимеров, за исключен закаленного полихлортрифторэтилена, имеют область температур, в торой термические удлинения отрицательны и изменяются с температу

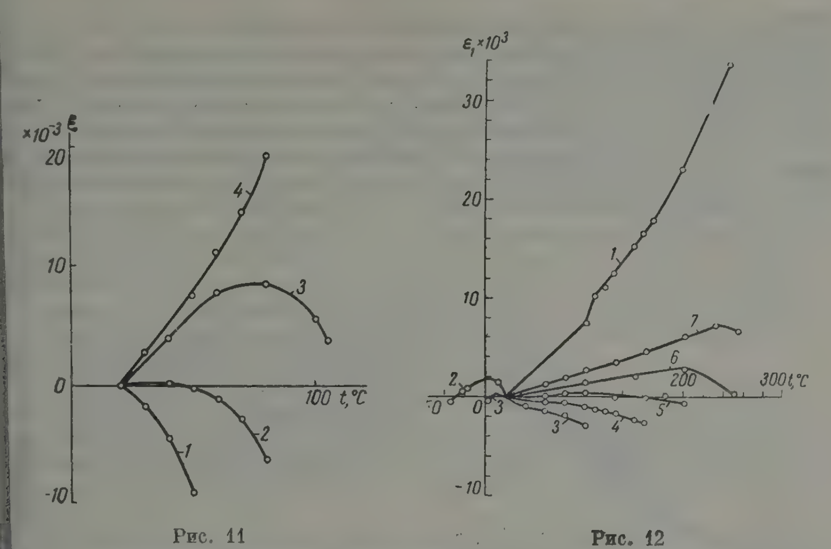


Рис. 11

Рис. 12

[Р]ис. 11. Термические удлинения полиэтилена: *1*, *2*, *3* — ориентированного при 20° и отпущенного соответственно при 40, 80 и 110° С; *4* — изотропного

[Р]ис. 12. Термические удлинения тефлона (политетрафторэтилена): *1* — изотропного, [2], *3*, *4*, *5*, *6*, *7* — ориентированного при 20° и отпущенного соответственно при 100, 160, 200, 250 и 270° С

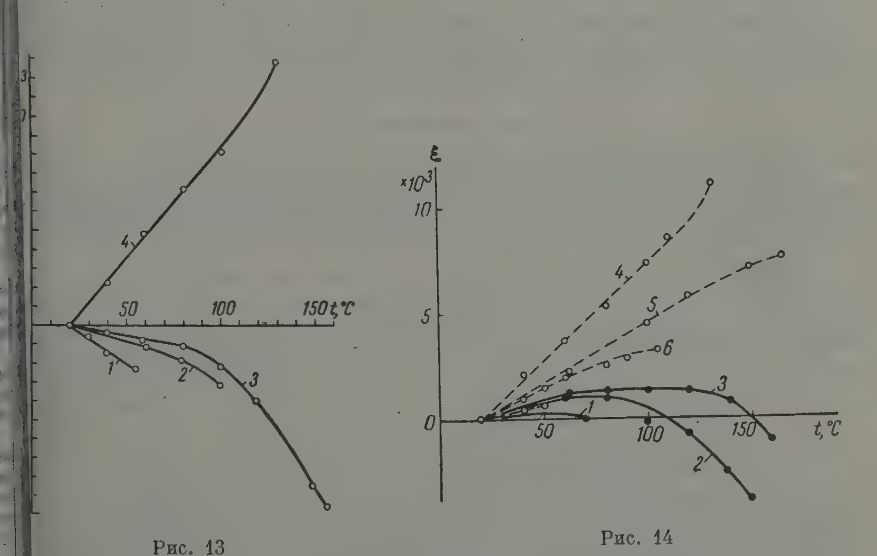


Рис. 13

Рис. 14

[Рис]. 13. Термические удлинения капрона: *1*, *2*, *3* — ориентированного при 20° и отпущенного соответственно при 55, 100 и 158° С, *4* — изотропного

[Рис]. 14. Термические удлинения полихлортрифторэтилена: *1*, *2*, *3* — незакаленного, [ори]ентированного при 70° и отпущенного соответственно при 70, 150 и 203° С, *4* — изо[тро]пного; *5*, *6* — закаленного (быстро охлажденного из расплава), ориентированного при 20° С и отпущенного соответственно при 170 и 105° С

приблизительно линейно. При высоких температурах отпуска эти удли-нения приобретают положительный знак, так как при нагревании степе[нь] ориентации уменьшается, однако и здесь величина их значительно мен[ь]ше удлинений изотропного полимера. В области высоких температур изм[е]нение относительных удлинений имеет явно нелинейный характер: кр[и]вые загибаются вниз тем сильнее, чем выше температура. Интересно, чт[о] именно для этих температур все методы указывают на интенсивное умен[ь]шение степени кристалличности.

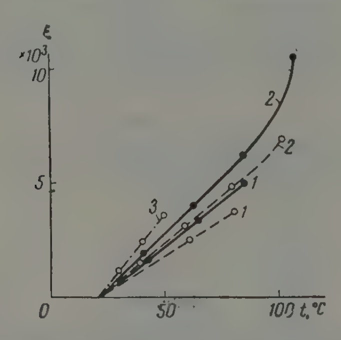


Рис. 15. Термические удлинения аморфных полимеров: *1, 2*— изотропных полистирола (*1*) и полиметилметакрилата (*2*); *1'* — ориентированного при 120° полистирола (*1*); *2'* — ориентированного при 100° полиметилметакрилата (*2*); *3*—вытянутой и сшитой γ-лучами пленки бутадиенстирольного каучука, СКС-30

Совершенно по-другому ведут себя аморфные полимеры. В ориент[и]рованном состоянии термическое удлинение у этих полимеров остает[ся] положительным, однако величина его тем меньше, чем сильнее орие[н]тирована пленка.

Закристаллизованный полихлортрифторэтилен ведет себя так же, к[ак] прочие кристаллические полимеры, в то время как в закаленном состо[я]нии (быстро охлажденный из расплава) имеет термические удлинения т[а]кие же, как у аморфных полимеров (рис. 14).

Обсуждение результатов

Использованный нами метод исследования упругих статических деф[ор]маций позволяет с достаточной точностью определить механические [ха]рактеристики в области «термомеханических переходов», обнаруженн[ых] в работе [6] частотным методом.

Оказалось, что если у полимеров, содержащих неполярные и пол[яр]ные группы (типа полиамидов), «первый переход» считать двойным и п[ро]нумеровать переходы в порядке возрастания температур, то кажд[ому] номеру перехода соответствует общая для всех кристаллических поли[ме]ров величина обратного модуля:

а) началу «первого перехода» соответствует обратный мод[уль] $3 \cdot 10^{-5}$ *см²/кг*,

б) началу «второго перехода» — от $6 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} *см²/кг*,

в) началу «третьего перехода» — $5 \cdot 10^{-4}$ *см²/кг*.

Из всех переходов «второй переход» имеет следующие три особенно[сти].

Переход начинается при значении обратного модуля, равном велич[ине] обратного модуля аморфных полимеров в начале области размягчен[ия].

При нагревании ориентированных полимеров деформируемость в [на]правлении ориентации в начале области «второго перехода» растет гор[аздо] быстрее деформируемости в поперечном направлении, в результате ч[его] обратный модуль растяжения в направлении ориентации станов[ится] почти в два раза больше обратного модуля поперечного растяжен[ия].

При температуре «второго перехода» обратимые термические у[дли]нения кристаллических полимеров в направлении ориентации прио[бре]тают отрицательный знак.

Из более ранних работ по рентгеноструктурному анализу известно, что степень кристалличности при нагревании кристаллических полимеров обратимо уменьшается [4]. Известно также, что параметры кристаллических решеток полимеров и межмолекулярные расстояния при изменении температуры изменяются с положительным знаком: при нагревании увеличиваются, при охлаждении уменьшаются [5].

Отсюда следует, что если бы полимеры представляли собой однофазные кристаллические системы или если бы они имели какой-либо кристаллический каркас (дефектную кристаллическую фазу), то линейные размеры образца полимера изменялись бы с тем же знаком, с каким изменяются параметры кристаллической решетки.

Следовательно, отрицательные термические удлинения указывают на отсутствие непрерывности кристаллической фазы в полимерах при температурах выше области «второго перехода».

В этой связи обращают на себя внимание работы Хаузера и Марка [7], Смис и Сайлера [8], а также Парка [9]. Они показали, что кристаллизация растянутого на 200—300% каучука сопровождается удлинением образца, при этом растягивающее напряжение быстро падает до нуля. При дальнейшем охлаждении длина продолжает расти без приложения растягивающего усилия.

Принимая во внимание тот факт, что при охлаждении кристаллических полимеров их степень кристалличности возрастает и что при температурах выше области «второго перехода» у этих полимеров размеры в направлении ориентации спонтанно удлиняются, можно допустить аналогию между строением кристаллических полимеров и закристаллизованным каучуком, в котором, как известно, кристаллическая фаза прерывна и распределена в аморфной среде в виде локализованных микрообластей.

Повышенная деформируемость ориентированных пленок в направлении ориентации при температурах выше «второго перехода» также указывает на прерывность кристаллической фазы в полимере.

Выводы

На основании проведенных исследований можно допустить наличие процесса разобщения кристаллической фазы на отдельные локализованные микроскопические области при температурах «второго термомеханического перехода» (в порядке возрастания температур).

Поступила
30. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Тр. Первой и Второй конференции по высокомолекулярным соединениям, М.—Л., 1945.
2. J. M. Goppel., Appl. Scient. Res. A., 1, 18, 1947.
3. P. H. Herman, A. Weidinger. J. Polymer Sci., 4, 709, 1949.
4. S. Krimm, A. W. Tobolsky, J. Polymers Sci., 7, 57, 1951.
5. C. W. Bunn, T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc., 41, 317, 1945.
6. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z. 134, 149, 1953/54.
7. E. A. Hauser, H. Mark, Kolloid Beihefte, 22, 63, 1926.
8. W. H. Smith, Ch. P. Saylor, J. Res. Nat. Bur. Standards, Washington, 21, 257, 1938.
9. R. P. Park, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, A. 22, 13, 1939.

ON THE STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS

E. I. Kolobov (Moscow)

Summary

Based on the study separation of the crystalline phase into localized microscopic regions may be assumed to take place at temperatures of the second(in the order of increasing temperatures) thermo mechanical transition.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

VIII. К ВОПРОСУ ОБ ОРИЕНТАЦИИ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА С КИСЛОТНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

И. А. Алексеева, В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин и Г. А. Алексеева

В литературе приведено достаточно сведений о составе ди- и полиалкилбензолс получаемых над различными катализаторами. Например, указывается, что $AlCl_3$ $FeCl_3$ обычно дают смеси диалкилбензолов, содержащие 1,3- и 1,4- изомеры с преобл данием 1,3-изомера. Серная кислота и BF_3 дают диалкилбензолы, состоящие из 1,2- 1,4-изомеров, с преобладанием 1,4-изомера [1—4]. В работе А. В. Топчиева и сотру ников [5, 6] определялись количества 1,4-диизопропилбензола в диизопропи бензольной фракции, причем найдено, что при 50° и отношении бензола к пропиле 2 : 1 над $AlCl_3$ получающаяся в количестве 21% от теории диизопропилбензольн фракция состоит на 30% из 1,4-изомера, а с H_2SO_4 фракция, получающаяся в колич стве 31% от алкилата, состоит на 70% из 1,4-изомера.

Образование 1,3-диалкилбензолов следует отнести к «ненормальным» явления так как при обычных замещениях в ароматическом ядре, как известно, алкильные гру пы преимущественно ориентируют заместители в 1,2- и 1,4-положение. Это явление сих пор не нашло себе теоретического объяснения из-за сложности протекания реакц каталитического алкилирования. П. Г. Сергеев считает, что ориентация алкильн групп зависит от температуры, природы катализатора, природы имеющегося и зам щающего радикала, продолжительности контакта и других факторов [7].

В отношении ориентации триалкилбензолов мнения различных авторов сходят При алкилировании с хлористым алюминием образуется преимущественно 1,3,5-из мер; с серной, фосфорной кислотами и фтористым бором —1,2,4-изомер [6, 8, 9].

Некоторые из принятых химических методов анализа ди-, три- и высших гомоло бензола не дают точных результатов, в силу сопутствующих реакций перемещени изомеризации, нитрования и т. п.

Так, например, Шлаттер и Кларк [10], применяя для анализа продуктов алки рования инфракрасную спектроскопию, показали, что проведение анализа продук алкилирования методом сульфирования не может дать надежных результатов вслед вие изомеризации алкильных групп.

В настоящей работе для исследования алкилбензольных фракций б использован метод комбинационного рассеяния. Ниже приводятся резу таты исследования составов алкилатов, полученных путем алкилирован бензола и изопропилбензола пропиленом в присутствии $AlCl_3$, HF, H_2S и в одной серии опытов H_3PO_4 на кизельгуре.

Экспериментальная часть

Алкилирование проводилось в трехгорлом реакторе, снабженном обратным хс дильником, барботером для подачи пропилена и шнековой мешалкой (скорость 20С 2500 об/мин.). Температура поддерживалась водяной баней с контактным термомет с точностью до ± 0,2°. До начала опыта через реактор пропускался сухой азот. В готовленный таким образом реактор вносилась навеска $AlCl_3$, а затем и углеводо и после этого подавался пропилен. Пропилен перед началом опыта высушивался и щался от спиртов пропусканием через серную кислоту. Скорость подачи пропилена держивалась на стадии проскока, т. е. она была равной скорости конверсии.

Таким образом методика проведения алкилирования была аналогичной ранее с санной [11, 12].

Для алкилирования были взяты специально очищенные и проверенные по спек комбинационного рассеяния бензол и изопропилбензол. Пропилен получался деги тацией спирта над окисью алюминия при температуре 450—500°.

В табл. 1 приводятся условия проведения опытов по алкилированию. Во всех о тах, за исключением 1, перемешивание прекращалось, как только заканчивалось

Таблица 1

Условия проведения опытов алкилирования

опыта	Состав реакционной смеси	Количество молей пропилена на 1 моль ароматики, *n*	Количество молей катализатора на 1 моль ароматики, *k*	Температура, °C	Продолжительность опыта
	с $AlCl_3$				
1	Бензол-пропилен	1,528	0,150	60	6 ч. 10 м.
2	Бензол-пропилен	2,012	0,075	20	1 ч. 50 м.
3	Бензол-пропилен	1,932	0,075	60	2 ч. 10 м.
4	Изопропилбензол-пропилен	0,825	0,075	60	1 ч. 05 м.
5	Бензол-пропилен	1,835	0,037	60	7 ч. 45 м.
	с HF				
6	Бензол-пропилен	2,0	1,5	20	2 ч. 20 м.
7	Изопропилбензолпропилен	0,3	2,4	20	0 ч. 40 м.
	с H_2SO_4				
8	Бензол-пропилен	0,548	0,191	20	1 ч. 10 м.
9	Бензол-пропилен	1,112	0,191	20	3 ч. 00 м.
10	Бензол-пропилен	1,012	0,382	20	0 ч. 40 м.
11	Бензол-пропилен	2,06	0,764	20	1 ч. 30 м.
	Фосфорный катализатор *				
12	Бензол-пропилен			235	

* Диизопропилбензольная фракция была взята с завода, алкилирующего бензол …пиленом над фосфорным катализатором (H_3PO_4 на кизельгуре) при 235° и дав…нии 30 *атм.*

Таблица 2

Состав алкилатов, полученных при условиях, указанных в табл. 1

…опытов …табл. 1	Состав алкилата, % *					Состав диизопропилбензольной фракции, % *			Состав триизопропилбензольной фракции **	
	бензольные фракции	изопропилбензолов			Остаток	1,2-изомера	1,3-изомера	1,4-изомера	1,3,5-изомера	1,2,4-изомера
		моно-	ди-	три-						
1	9	35	40	11	5	Нет	70	30	100	Нет
2	6	15	31	47	1	»	67	33	100	»
3	3	19	50	25	3	»	67	33	100	»
4	2	22	53	21	2	»	62	38	100	»
5	5	16	40	34	5	Следы	55	45	100	»
6	2	25	48	24	1	14	45	41	7	93
7	Нет	68	26	2	4	17	39	44	28	72
8	42	44	12	1	1	18	39	43	26	74
9	24	38	30	5	3	13	44	43	14	86
10	17	48	27	7	1	13	41	46	10	90
11	8	21	48	21	7	10	42	48	8	92
	Фосфорный катализатор									
12	—	—	—	—	—	17	53	30	—	—

* Точность определения состава методом комбинационного рассеяния света …данном случае лежит в пределах ±1,5%, что установлено на искусственных смесях …еств, аналитические линии которых близки по интенсивности к линиям иссле…емых веществ. Поэтому все полученные данные округлены до 1%.

** Точность определения состава в данном случае ниже, чем в случае определе…я количеств моно- и диизопропилбензола, так как для стандартных спектров …ты вещества меньшей чистоты.

Таблица 3

Результаты обработки алкилбензолов $AlCl_3$ при температуре в 60 °C

№	Состав исходного сырья	Число молей катализатора на 1 моль ароматики	Время обработки, час	Состав алкилата, %				Остаток	Состав диизопропилбензольной фракции, %			Состав триизопропилбензольной фракции, %	
				бензольная фракция	изопропилбензолов				1,2-изомер	1,3-изомер	1,4-изомер	1,3,5-изомер	1,2,4-изомер
					моно-	ди-	три-						
1	Моноизопропилбензол	0,075	4°°	18	50	25	6	1	Нет	77	23	100	Нет
2	Диизопропилбензольная фракция 198—212° *	0,056	1°°	1	15	56	27	1	»	69	31	100	»
3	То же	0,056	8°°	1	16	55	27	1	»	74	26	100	»
4	91% 1,3-изомера, 9% 1,4-изомера диизопропилбензола	0,075	4°°	1	16	54	27	2	»	71	29	100	»
5	41% 1,3-изомера 40% 1,4-изомера 19% 1,2-изомера диизопропилбензола	0,075	4°°	1	15	55	26	3	»	75	25	100	»
6	100% 1,4-изомера диизопропилбензола	0,075	4°°	Нет	17	49	34	Нет	»	75	25	100	»
7	1,3,5-триизопропилбензол + следы 1,4-диизопропилбензола	0,074	6°°	»	Нет	Нет	100	»	»	Нет	Нет	100	»

* Диизопропилбензольная фракция, выделенная при разгонке алкилатов, полученных над $AlCl_3$.

ступление олефина в реактор. Продолжительность перемешивания и была принята за продолжительность опыта. В опыте 1 продолжительность перемешивания была увеличена до 6 час., хотя для поглощения пропилена в количестве, соответствующем молярному соотношению пропилен—бензол *n*- 1,528, потребовалось время около 1 часа.

Анализ катализатов производился следующим образом: промытые и просушенные алкилаты разгонялись на ректификационной колонке (примерно 30 теоретических тарелок) на узкие фракции, составы которых исследовались методом комбинационного рассеяния.

В табл. 2 и 3 приводятся результаты исследования фракций.

Спектры комбинационного рассеяния снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51 с камерой $F = 270$ *мм*. Расшифровка спектров моно- и диизопропилбензолов производилась при помощи спектров для чистых индивидуальных соединений, полученных в Комиссии по спектроскопии Академии наук СССР [13].

Спектры для триизопропилбензолов в известной нам литературе не приводятся. Поэтому нами были выделены соответствующие изомеры из алкилатов и изучены их спектры.

Отогнанные из алкилатов триизопропилбензольные фракции снова перегонялись на ректификационной колонке (30 теоретических тарелок). В отобранной узкой фракции определялись n_D^{20} и d_4^{20}, и они хроматографировались на колонке емкостью 100 *г* силикагеля (был взят силикагель 80 меш с активностью 4,5 *г* на 100 *г*).

В результате такой очистки были получены довольно чистые продукты, однако чистота их ниже требуемой для стандартных веществ, поэтому спектры для них даются в качестве предварительных данных.

1, 3, 5-триизопропилбензол

Т. кип. 235—6° (747 *мм*), n_D^{20} 1,4888, d_4^{20} 0,8554, по литературным данным [14]: т. кип. 238 (760 *мм*), n_D^{20} 1,4882, d_4^{20} 0,8547.

$\Delta\gamma$ (*см*$^{-1}$): 266 (36, ош), 436 (16, ш), 461 (16, ш), 493 (22, ш), 542 (6, ш), 578 (12, ш), 638 (16), 718 (11)*, 821 (18, ош), 882 (80), 942 (36), 952 (38), 999 (270), 1053 (12), 1071 (5), 1103 (95, ошф), 1133 (14, шф), 1172 (18, шф), 1194 (100, ошф), 1236 (16, ош), 1266 (21, ш), 1303 (50, ош), 1333 (10), 1381 (31), 1445 (50), 1464 (60), 1600 (70), 2868 (4, ф)**, 2904 (3, ф)**, 2931 (1, ф)**, 2961 (7, ф)**.

1, 2, 4-триизопропилбензол ***

Т. кип. 238—240 (738 *мм*), n_D^{20} 1,4916, d_4^{20} 0,8607; по литературным данным [14]: т. кип. 244 (760 *мм*), n_D^{20} 1,4924, d_4^{20} 0,8620.

$\Delta\gamma$ (*см*$^{-1}$): 253 (15, ош), 441 (33, ош), 718 (80), 828 (21), 884 (44, ш), 924 (39), 960 (28), 1004 (30, ш), 1050 (50, ш), 1106 (55, шф), 1139 (13, шф), 1168 (85, шф), 1199 (55, шф), 1237 (47), 1304 (42, ш), 1351 (36, ш), 1378 (26, ш), 1447 (41), 1464 (60), 1609 (75), 2867 (4, ш)**, 2902 (3, ош)**, 2933 (1, ош)**, 2962 (5, ш)**, 3044 (1, ош)**.

Характерными аналитическими линиями для 1,3,5-изомера являются 882 (80), 942 (36), 952 (38), 999 (270), для 1, 2, 4 — 718 (80), 884 (44).

Полученные данные для 1,3,5-триизопропилбензола имеют значительное сходство со спектрами для 1,3,5-замещенных бензола, приведенными у Кольрауша [15].

Обсуждение результатов

Исследование спектров отдельных фракций показало, что алкилбензолы, отличающиеся числом алкильных групп при разности температур кипения их порядка 20°, разделяются довольно четко на колонке в 30 теоретических тарелок. Алкилбензолы с одинаковым числом алкильных

---

* Эта линия, по-видимому, принадлежит примеси 1, 2, 4-триизопропилбензола.

** Интенсивность отмеченных линий выражена визуально в 10-балльной шкале, причем для 1, 3, 5-изомера за 10 принята линия 999/270, а для 1, 2, 4-изомера 718/80.

*** Почти все образцы 1, 2, 4-триизопропилбензола имели флуоресценцию, в результате чего получался при съемке сплошной спектр. Для погашения флуоресценции перед съемкой прибавлялось несколько капель нитробензола.

групп, в частности диизопропилбензолы, методом ректификации на указанной колонке не разделяются.

Из табл. 2 видно, что с $AlCl_3$ образуются только два изомера: 1,3- и 1,4-диизопропилбензолы. Причем соотношение между этими изомерами изменяется в зависимости от условий опыта, однако в нешироких пределах. Преобладающим изомером остается 1,3-диизопропилбензол.

Основным фактором, влияющим на соотношение изомеров, является количество катализатора в системе. Как видно из табл. 1 и 2, уменьшение количества катализатора в системе в 4 раза, с 0,150 до 0,037 молей на моль ароматических соединений приводит к повышению содержания 1,4-изомера в диалкилбензольной фракции в 1,5 раза — с 30 до 45%. Из этих же таблиц видно, что продолжительность контакта, по-видимому, не влияет на соотношение изомеров.

В отличие от $AlCl_3$ в присутствии HF, H_2SO_4 и фосфорного катализатора на кизельгуре, как видно из табл. 2, образуются все три изомера. Причем составы диизопропилбензолов, в особенности полученных с HF и H_2SO_4, весьма близки. Во всех случаях в диизопропилбензольных фракциях преобладают 1,3- и 1,4-изомеры.

Это обстоятельство не согласуется с выводами ряда авторов [1—5], считающих, что с H_2SO_4 и BF_3 образуется преимущественно 1,4-диалкилбензол. Фтористый водород по каталитическим свойствам близок к H_2SO_4. Следовательно, с этим катализатором нужно было бы ожидать образование также 1,4- и 1,2-изомеров. Однако оказалось, что с H_2SO_4 и HF образуется не только 1,3-изомер, но образование его идет в количествах, значительно больших, чем 1,2-изомера.

Преобладающим изомером в диизопропилбензольной фракции, полученной с фосфорным катализатором, является 1,3-изомер, содержание которого достигает 53% за счет снижения выходов 1,4-изомера. Содержание 1,2-изомера в диизопропилбензольной фракции, полученной с этим катализатором, примерно то же самое, что с HF и H_2SO_4.

Из рассмотренных выше четырех кислотных катализаторов при проведении реакции в условиях, указанных в табл. 1, ни один не обладает особой способностью к преимущественному образованию какого-либо изомера. Надо полагать, что даже наиболее специфичный из них, $AlCl_3$, может в особых условиях дать все три изомера, на что указывает опыт 5, где в диизопропилбензольной фракции методом комбинационного рассеяния обнаружены следы орто-изомера. В отличие от диизопропилбензолов, значительные количества 1,2-изомера обнаружены в диэтилбензолах, полученных при алкилировании бензола этиленом в присутствии $AlCl_3$ при 70°. В этом случае соотношение между 1,2-, 1,3- и 1,4-изомерами были соответственно 1 : 8 : 3.

Образованию 1,2-изомера могут препятствовать пространственные затруднения. Нашими исследованиями [16] и исследованиями других авторов [17] было установлено, что чем больше и разветвленнее алкильная группа, тем больше образуется 1,4-изомера. Например, при алкилировании бензола *н.*бутиленом в присутствии фтористого водорода из диалкилбензолов образуется только один 1,4-изомер [16].

Результаты табл. 2 указывают, что в процессе алкилирования не устанавливается равновесного состояния между различными изомерами. Недостаточно ясным остается также вопрос о взаимных переходах изомеров из одного вида в другой под влиянием катализатора.

С целью выяснения этих вопросов были подвергнуты обработке хлористым алюминием различные смеси диизопропилбензолов. Результаты и условия проведения опытов приводятся в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при действии хлористого алюминия на различные смеси диизопропилбензолов идут два процесса: перераспределение алкильных групп между молекулами исходной смеси (дезалкилирование) и перераспределения алкильных групп в молекуле алкилбензола, веду

щего к переходу одного изомера в другой. Оба эти процесса являются равновесными. Однако, как видно по опыту 3, за 1 час равновесие установилось только в составе алкилбензолов, отличающихся числом алкильных групп. Равновесие же между изомерами устанавливается за промежуток времени, значительно больший.

Из всех опытов с диизопропилбензолами видно, что равновесный состав устанавливается только между двумя 1,3- и 1,4-изомерами. Причем 1,2-изомер исчезает полностью, а изомеры 1,3- и 1,4- взаимно переходят один в другой до состояния равновесия, при котором соотношение между 1,3- и 1,4-изомерами устанавливается как 3 : 1.

Сравнивая состав диизопропилбензольных фракций в равновесном состоянии (табл. 3) с составами диизопропилбензольных фракций, полученных при алкилировании (табл. 2), видим, что в процессе алкилирования получается далеко не равновесный состав диизопропилбензолов. Очевидно, для получения равновесного состава в процессе алкилирования необходимо вести процесс с количеством катализатора, значительно большим, чем 0,15 моля на моль бензола и при более длительном контакте.

Исходя из указанного, следует заключить, что образование диизопропилбензолов с $AlCl_3$ в процессе алкилирования идет в соответствии с закономерностями ориентации, одинаковыми для всех кислотных катализаторов, и что только после образования соответствующих изомеров идет в качестве вторичного процесса — процесс перемещения алкильных групп в бензольном ядре до состояния равновесия, определяемого природой катализатора.

В связи с перераспределением алкильных групп в алкилбензолах под влиянием $AlCl_3$ было интересно сравнить состав диалкилбензольных фракций, получение которых возможно при воздействии $AlCl_3$ на моно- и триизопропилбензолы (табл. 3).

Было выяснено, что диизопропилбензолы образуются только при дезалкилировании изопропилбензола, причем состав близок к составу диизопропилбензольной фракции, полученной при дезалкилировании диизопропилбензолов.

Как видно из данных табл. 2 и 3, триизопропилбензольная фракция, образующаяся при алкилировании и дезалкилировании с хлористым алюминием, состоит из 1,3,5-триизопропилбензола.

Обработка 1,3,5-изомера при 60° в течение 6 час. не приводит ни к изомеризации, ни к дезалкилированию его. При алкилировании же с фтористым водородом и серной кислотой образуется 1,2,4- и 1,3,5-изомеры с преобладанием 1,2,4-изомера. Было установлено, что чем больше изопропилбензольной фракции (повышающейся с увеличением количества алкилирующего агента), тем меньше во фракции 1,3,5-изомера и соответственно больше 1,2,4-изомера. Причем в опытах с одинаковым выходом триизопропилбензольной фракции (опыты 6 и 11, 7 и 8) совершенно одинаковое соотношение изомеров. Все это позволяет сделать вывод о весьма близком действии катализаторов HF и H_2SO_4.

Таким образом, в отличие от образования моно- и диизопропилбензолов, образование триизопропилбензола в указанных условиях в присутствии хлористого алюминия идет необратимо.

Надо полагать, что симметричный триизопропилбензол в процессе алкилирования образуется из 1,3-диизопропилбензола, 1,4-диизопропилбензол в результате нарушенного равновесия переходит в 1,3-изомер. Так как изомеризация 1,4-изомера в 1,3-изомер идет со скоростью, меньшей, чем скорость алкилирования 1,3-изомера, то в результате этого в конце процесса алкилирования состав диизопропилбензольной фракции не отвечает состоянию равновесия, на что указывалось выше.

Выводы

1. Найдено, что диизопропилбензольная часть алкилата, получаема с $AlCl_3$ в изученных условиях, содержит по данным спектрального анализ два изомера 1,3- и 1,4-диизопропилбензола, причем количество 1,3-изоме ра значительно больше 1,4-изомера.

2. Диизопропилбензольные фракции, получаемые с HF и H_2SO_4, со стоят из смеси трех изомеров, в которых количества 1,3- и 1,4-изомеро примерно равны и значительно больше, чем 1,2-изомера.

3. Диизопропилбензольная фракция, получаемая с фосфорным ката лизатором, содержит все три изомера с преобладанием 1,3-изомера.

4. Выяснено, что при дезалкилировании моно- и диизопропилбензо лов устанавливается равновесный состав изомеров в диизопропилбензолн ной фракции, соответствующей отношению 1,3-изомера к 1,4-изомер как 3 : 1.

5. Показано, что над $AlCl_3$ образуется только 1,3,5-триизопропилбен зол, над HF и H_2SO_4 главным продуктом реакции алкилирования являет ся 1,2,4-триизопропилбензол.

6. Впервые предпринято изучение спектров комбинационного рас сеяния света для 1,3,5- и 1,2,4-триизопропилбензолов.

Уральский филиал АН СССР
Институт химии

Поступила
25. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Francis, Chem. Rev., 43, 257, 1948.
2. A. Verley, Bull. Soc. Chim., 3, 19, 67, 1898.
3. S. J. Slanina, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc 57, 1547, 1935.
4. C. E. Welsh, G. F. Hennion J. Amer. Chem. Soc., 63, 2603, 1941.
5. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, IV Международный нефтяной конгресс Гостоптехиздат, 1956, стр. 157.
6. Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 8, 100 1956.
7. П. Г. Сергеев, Ж. Хим. пром-сть, 4, 16, 1956.
8. J. P. Norris, D. Rubinstein, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1163, 1939.
9. А. В. Топчиев, М. В. Курашев, Б. А. Кренцель, Ж. прикл. хими 9, 976, 1955.
10. M. Schlatter, R. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 75, 361, 1953.
11. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин. Ж. физ. химии, 3 2229, 1957.
12. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина, Изв. АН СССР, 1 28, 1958.
13. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михай лова, М. А. Прянишникова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР Сер. физ., 19, 225, 1955.
14. A. Francis, Chem. Rev., 42, 144, 1948.
15. Н. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния. ИИЛ, Москва, стр. 32 1952.
16. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, 32, 1262, 1958.
17. C. H. Hennion, A. J. Driesch, Dll P. L., J. Organ. Chem., 17, 1102, 195

CORRELATIONS IN THE SUBSTITUTION OF BENZENE HYDROGEN BY ALKYL GROUPS

VIII. ON THE ORIENTATION OF ALKYL GROUPS IN THE CATALYTIC ALKYLATION OF BENZENE WITH ACID CATALYSTS.

I. A. Alekseeva, V. G. Plusnin, E. P. Babin and *G. A. Alekseeva*

(Sverdlovsk)

Summary

The diisopropylbenzene part of the alkylate obtained with $AlCl_3$ has been found by pectral analysis to contain under the conditions of the experiment two isomers, namely, ,3- and 1,4-diisopropylbenzene, the former greatly exceeding the latter.

The diisopropyl fractions obtained with HF and H_2SO_4 consist of a mixture of three somers of which the 1,3- and 1,4- are present in about equal amounts, much greater than hat of the 1,2-compound.

The fraction obtained with a phosphorus catalyst contains all three isomers with he 1,3 predominant.

On desalkylation of mono- and diisopropylbenzenes an equilibrium composition f the diisopropylbenzene fraction is established, corresponding to a 1,3 to 1,4 ratio of 3 :1.

It has been shown that with $AlCl_3$ only 1,3,5-triisopropylbenzene is formed, whereas n the presence of HF and H_2SO_4 the main product is 1,2,4-triisopropylbenzene.

An attempt has been made for the first time to investigate the Raman spectra of ,3,5- and 1,2,4-triisopropylbenzene.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

К ВОПРОСУ О РАЦИОНАЛЬНЫХ ПУТЯХ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. П. Руцков

Изучение теплоемкостных свойств растворов имеет важное значение В особенности это относится к водным растворам электролитов, теплоем кость которых, как известно, не равна сумме теплоемкостей воды и элек тролита и чаще всего меньше теплоемкости соответствующей доли чисто воды C_{p_0}. Несмотря на значительные достижения в теории теплоемкост газов и кристаллических тел, основанные на квантовой теории и стати стических методах расчета, теория теплоемкости растворов, так же ка и жидкостей вообще, вследствие исключительной сложности их структу ры, еще не поддается достаточно строгому обоснованию. Именно эти можно объяснить тот факт, что в теоретической обработке эксперимен тальных данных по теплоемкости растворов наиболее широкое приме нение получили чисто формальные методы — кажущихся и парциальны величин. Однако оба эти метода в приложении к растворам электролито имеют весьма ограниченное значение, а во многих случаях, особенно ме тод парциальных теплоемкостей, приводят к величинам, далеким от фи зически разумных значений и имеющим чисто условный, расчетно-вспо могательный характер.

Более рационально к обработке экспериментальных данных по тепло емкости этих растворов, по нашему мнению, можно подойти третьи путем, излагаемым ниже.

Кажущиеся молярные теплоемкости Φ_{C_p}. Основной недо статок этих величин, как и кажущихся объемов Φ_v [1—3], заключаетс в их негативном характере, так как все изменения в их численны значениях с изменением концентрации формально приписываются все цело электролиту (ионам), тогда как не подлежит сомнению, что наибо лее изменяющимся компонентом в действительности является вода-рас творитель, а значительно менее ионы. Вследствие этого молярны Φ_{C_p} сами по себе не имеют прямого физического смысла: во-первых для всех сильных электролитов величина Φ_{C_p} в разбавленных раство рах имеет отрицательное значение *, а, во-вторых, электролиты с ионам малых атомных весов (например, OH^-, Li^+, Mg^{2+}) отрицательное значе ние Φ_{C_p} имеют и при больших концентрациях.

Кажущиеся молярные теплоемкости приобретают физический смыс только в том случае, когда берутся их разностные (дифференциальны функции. Таковы, например, функции $\mathring{\Phi}_{C_p} - \Phi_{C_p}$ и $k_{C_p} = \partial\Phi_{C_p} / \partial \sqrt{C}$ из уравнения

$$\Phi_{C_p} = \mathring{\Phi}_{C_p} + k_{C_p}\sqrt{C_v}. \quad (1)$$

---

* Исключением являются соли серной и органических кислот, а также исследова ные нами [4] монофосфаты калия и аммония.

Функция $\Delta\Phi_{C_p} = \Phi^{\circ}_{C_p} - \Phi_{C_p}$ выражает собою изменение теплоемкости раствора (по нашему мнению, изменение теплоемкости воды-растворителя) с изменением концентрации и потому позволяет сравнивать между собой отдельные электролиты и ионы и судить о силе их депрессирующего воздействия на теплоемкость раствора. Однако применение и этой функции для позитивной характеристики электролитов и отдельных ионов, вследствие получения ее из негативных величин, требует известной осторожности.

Из кажущихся функций позитивный характер имеет только угловой коэффициент $k_{C_p} = \partial\Phi_{C_p} / \partial\sqrt{C_v}$, выражающий собою скорость изменения теплоемкости раствора (по существу воды-растворителя) с изменением концентрации, и потому является важной характеристикой отдельных электролитов и ионов, как это более подробно показано в работах [4—5]. По предложенной нами [1] концепции для изотерм $\Delta\Phi_{C_p} = f(\sqrt{C_v})$, скачкообразное изменение значений коэффициента k_{C_p} является показателем наличия менделеевских точек излома на указанных изотермах.

Парциальные молярные теплоемкости $\bar{C}_{p_1}$ и $\bar{C}_{p_2}$ функции вида

$$\bar{C}_{p_1} = \left|\frac{\partial C_p}{\partial n_1}\right|_{p,\,T,\,n_2} \quad \text{и} \quad \bar{C}_{p_2} = \left|\frac{\partial C_p}{\partial n_2}\right|_{p,\,T,\,n_1}$$

и равенство

$$C_p = n_1\bar{C}_{p_1} + n_2\bar{C}_{p_2}$$

отнюдь не выражают собой реального распределения свойства между электролитом и водой-растворителем, поскольку для этих систем совершенно не выполняются два непременных условия: 1) точное сохранение общего числа частиц (молей $n_1 + n_2$) до и после смешения и 2) точное сохранение частицами обоих компонентов своих свойств во всех точках раствора. Сохранению обоих условий препятствуют сложность и изменчивость структуры воды и тесное взаимодействие последней с ионами.

Подробное изучение парциальной молярной теплоемкости воды $\bar{C}_{p_1}$ и такой же функции растворенного электролита $\bar{C}_{p_2}$ в растворах монофосфата аммония, проведенное нами [5] при температурах 25, 50 и 75° в самом широком интервале концентраций, показало, что применение этих формальных функций также приводит к физически неприемлемому выводу, а именно, что в области малых концентраций уменьшение (депрессия) теплоемкости раствора приписывается почти целиком ионам ($\bar{C}_{p_2}$ соли минимально), а в области средних концентраций почти целиком молекулам воды ($\bar{C}_{p_2}$ достигает наибольших значений). Именно в этом кроется причина появления в расчетах и таблицах физически неприемлемых величин: отрицательных значений $\bar{C}_{p_2}$ почти всех электролитов при малых концентрациях.

Предложение новых теплоемкостных функций. Общую теплоемкость водно-солевого раствора ΣC_p, состоящего из 1 моля (1 г-эквивалента) электролита и N молей воды, исходя из двух разобранных концепций, можно выразить в виде суммы двух слагаемых двумя способами:

1) как

$$\sum C_p = \Phi_{C_p} + C_{p_0}N, \tag{2}$$

где Φ_{C_p} — величина переменная, а C_{p_0} — постоянная, или

2) как

$$\sum C_p = \bar{C}_{p_2} + \bar{C}_{p_1}N, \tag{3}$$

где оба слагаемые — величины переменные.

Ни тот, ни другой способ, как показано, не отвечает действительному распределению теплоемкостного свойства.

Мы предлагаем третий способ, наиболее, по нашему мнению, рациональный:

3) $$\sum C_p = C_{p_s} + \check{C}_{p_0} N, \quad (4$$

где C_{p_s} — эффективная молярная теплоемкость электролита в растворе — величина постоянная (при $t^\circ = \mathrm{const}$) и $\check{C}_{p_0} N$ — величина переменная поскольку $\widetilde{C}_{p_0}$ — «эффективная молярная теплоемкость воды» в растворе — меняется с концентрацией.

Таким образом, мы предлагаем концепцию, диаметрально противоположную концепции кажущихся теплоемкостей: неизменности теплоемкости ионов в растворе и изменчивости ее для воды, т. е. изменчивым компонентом мы принимаем только воду-растворитель. Концепция наша является сознательно допускаемым упрощением, позволяющим, однако подойти к выявлению и пониманию закономерностей взаимодействия между ионами электролита и молекулами воды в растворе несравненно ближе и реальнее, чем это можно сделать при помощи негативных Φ_{C_p} и формальных $\overline{C}_p$, но и по существу наша концепция вряд ли далека от истинной. Так, изменчивость C_{p_0} воды в растворе подтверждается фактом неодинакового значения кажущихся и парциальных теплоемкостей электролитов в водных и неводных растворах, а также фактом колебания C_{p_0} чистой воды от 9 до 18 *кал* при агрегатных ее переходах. В пользу этого говорит и концепция исключительной «рыхлости» воды в смысле ее объемной неустойчивости (от давления, температуры, действия ионов). Наконец, в пользу того же допущения говорят и теории «вырождения» степеней свободы молекул воды в ее растворах, например в работах Самойловича [6] и Эверта и Кальсона [7]. Допущение неизменности теплоемкости ионов в растворе или, по крайней мере, ничтожности этого изменения находит свое оправдание 1) в структурной простоте ионов (особенно элементарных) по сравнению со сложной структурой воды-растворителя и 2) в ярко выраженных фактах аддитивности атомных и ионных теплоемкостей.

Наша концепция не противоречит и более глубоким, чисто теоретическим попыткам подойти к вопросу о теплоемкости растворов электролитов с электростатической точки зрения — путем разложения теплоемкостной функции не на два, а на большее число слагаемых. Наиболее серьезная из таких попыток принадлежит Цвикки [8]. Комбинируя классические, термодинамические и электростатические представления о теплоемкости, Цвикки предлагает весьма сложное уравнение, которое, применяясь к нашему способу выражения состава водно-солевых комплексов можно представить в таком общем виде:

$$\sum C_v = C_{v_0} N + \lambda \frac{R}{2} + T \sum_{i-1}^{4} \left| \frac{\partial^2 A_i}{\partial T^2} \right|_v, \quad (5$$

где C_{v_0} — молярная теплоемкость чистой воды, λ — число степеней свободы молекулы электролита и A_i — работа против ионных сил.

В уравнении (5) первое слагаемое $C_{v_0} N$ выражает теплоемкость чистой воды, содержащейся во всем водно-солевом комплексе, второе — $\lambda R/2$ — теплоемкость 1 моля чистого электролита в этом комплексе третье слагаемое выражает изменение в теплоемкости того же комплекса производимое работой против ионных сил A_i, которая, по Цвикки в свою очередь, складывается из четырех слагаемых: A_1 — энергии разрушения ионных атмосфер (со знаком плюс), A_2 — энергии электрической поляризации молекул воды (со знаком минус), A_3 — энергии сжати

ды (со знаком минус) и A_4 — энергии гидратации ионов (со знаком юс). Таким образом, по Цвикки, теплоемкость всякого водно-солевого мплекса может быть выражена суммой шести отдельных тепловых фектов:

$$\sum C_v = C_{v_0}N + \lambda \frac{R}{2} + \Delta C_{v_1} + |\Delta C_{v_2} + \Delta C_{v_3} + \Delta C_{v_4}| N. \quad (6)$$

Вычисление первых двух эффектов, очевидно, очень просто. Вычисние же эффектов ΔC_{v_1}, ΔC_{v_2} и ΔC_{v_3} Цвикки ведет довольно сложным тем. Однако, несмотря, казалось бы, на полный учет в трех последх эффектах всех видов и факторов взаимодействия между ионами растворителем (диэлектрической постоянной и дипольного момента лекул воды, радиусов и зарядов ионов, температуры, давления и отности раствора), все же общий итог расчета не дал Цвикки сколь-нибудь удовлетворительного согласия с опытными данными и заставил о ввести четвертый эффект ΔC_{v_4}, названный им эффектом гидратации, зический смысл которого, по выражению В. К. Семенченко [9], ляется «таинственным» и для вычисления которого Цвикки не мог едложить ничего иного, как взять для него разницу между опытными нными и суммой пяти первых эффектов в уравнении (6). Такой рельтат в значительной мере подрывает значение теории Цвикки в целом, для нашей концепции последняя все же может служить хорошей орой. В самом деле, суммируя три эффекта ΔC_{v_2}, ΔC_{v_3} и ΔC_{v_4}, как е относящиеся к воде-растворителю, мы получаем общий эффект $\Delta C_v N$, ленуемый нами интегральной теплоемкостной депрессией воды и обоачаемый у нас через ΔC_{p_0}. Функция Цвикки $\lambda R/2$ есть не что иное, к наше ΔC_{p_s}. По Цвикки, только функция ΔC_{v_1} относится к ионам к таковым, как эффект второго порядка, но, по его собственному изванию, эффект этот так незначителен, что сам автор пренебрегает им. аконец, в согласии с Цвикки, для конденсированных систем разница жду ΔC_v и ΔC_p также не имеет существенного значения (особенно ея в виду приближенность большинства эмпирических данных по тепемкости), и мы можем уравнение (6) Цвикки выразить через

$$\sum C_p = C_{p_s} + C_{p_0}N - \Delta C_{p_0}N, \quad (7)$$

лностью идентичное нашему соотношению (4), так как

$$C_{p_0}N - \Delta C_{p_0}N = \widetilde{C}_{p_0}N.$$

Таким образом, мы не ставим себе задачи расчленить сложную нкцию ΣC_p раствора по всем возможным видам молекулярных и ионх взаимодействий в растворе и тем самым чисто теоретически решить облему теплоемкости растворов, как она решается в отношении газов кристаллических тел. От такого решения физическая химия еще далека. ша задача гораздо скромнее: исходя из опытных данных, расчленить нкцию ΣC_p лишь на два слагаемых, как это формально делается при мощи кажущихся и парциальных теплоемкостей, но решить эту задачу лее рационально.

Наша основная позитивная величина C_{p_s}* в нашем понимании, как в понимании Цвикки, является «абсолютной» или «истинной» молярной плоемкостью электролита, обусловленной лишь увеличением энергии

* В значение C_{p_s}, строго говоря, должна входить и работа расширения при поянном давлении; однако для конденсированных систем величина эта весьма невели- (например, по Эверту и Кальсону [7] даже для воды она составляет 0,18 л/моль); поэтому, как и Цвикки, мы ее особо не учитываем, а принимаем ее как изменяемое слагаемое величины C_{p_s}.

атомных (ионных) движений и определяемой, следовательно, исключ тельно общим числом степеней свободы тепловых движений Σn:

$$C_{p_s} = C_{p_a} \sum n,$$

где $C_{p_a} = R/2$ — теплоемкость — величина постоянная, приходящая при данной температуре на одну степень свободы.

Как следствие из этого определения вытекает, что величина (должна не только аддитивно складываться из эффективных грам ионных теплоемкостей $(C_{p_i})_s$ катионов и анионов

$$C_{p_s} = (C_{p_k})_s + (C_{p_a})_s,$$

но при $t^\circ = \text{const}$ она для всех элементарных ионов (и атомов) долж быть одинакова, как и для молекул одного и того же типа.

Как и Цвикки, мы исходим из допущения, что элементарные ио совершают в растворе такие же колебательные движения с шест степенями свободы, как и в кристаллической решетке. Численное з чение теплоемкости каждого иона (об исключениях см. ниже) при (273,1° K) мы принимаем за 6 *гкал*/1° $\approx 3R$ (т. е. $C_{p_a} \approx 1$ *кал*/1°), почти совпадает со значением в 5,98 *кал*, принятым как среднее д элементов А. Ф. Капустинским [10] по закону Дюлонга и Пти. Д стандартной температуры 25°, относительно которой мы унифицирова все справочные и наши собственные данные, учитывая среднее значен коэффициента $\partial C_{p_s}/\partial T$, мы принимаем $(C_{p_i})_s$ элементарного иона в раство за 6,15 *кал*/1°, что отвечает $C_{p_T}/2$ почти всех галогенидов щелочн металлов. Отметим также, что принятое нами значение $(C_{p_i})_s$ с больш точностью отвечает $C_{p_T}/2 = 6{,}14$ *кал*, рассчитанному по функции Деб на примере KBr, приводимому А. Ф. Капустинским [10].

Для полноты охвата нашими стандартными значениями $(C_{p_i})_s^{25}$ и большинства ионов и электролитов и приведения их в соответст с экспериментальными данными, необходимо было сделать два доп нительных допущения. Во-первых, принять, что атомы водорода, кис рода и ион H^+ в растворе в интервале 0 — 100° обладают не шест а лишь тремя степенями свободы (остальные три подверглись «выро дению»). Во-вторых, в отношении группы аммония допустить, что в цел эта группа имеет 15 степеней свободы.

Таблица 1

Σn	$(C_{p_i})_s$ и C_{p_s}	Изученные ионы и электролиты
3	3,075	H^+
6	6,15	Все элементарные ионы и ион OH^-
12	12,3	Уни-унивалентные соли из элементарных ионов; $NaOH$, KOH, $LiOH$, CO_3^{2-}
15	15,4	ClO_3^-, JO_3^-, NO_3^-, NH_4^+
18	18,45	Галогениды двухвалентных металлов; HNO_3, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}
21	21,5	Нитраты щелочных металлов и галогениды аммония
24	24,6	Сульфаты двухвалентных металлов; H_2SO_4
30	30,8	Сульфаты щелочных металлов; NH_4NO_3, KH_2PO_4
36	36,9	Нитраты двухвалентных металлов
48	49,2	$(NH_4)_2SO_4$

В табл. 1 даем сводку условно принимаемых нами значений $(C_{p_i})_s$ и C_{p_s} для наиболее изученных ионов и электролитов при 25°.

В табл. 2 дается сопоставление величин C_{p_s} с экспериментальными C_{p_T} тех электролитов, для которых удалось получить данные из справочной литературы [11 — 15] и отдельных монографий [16 — 21]. Данные эти приведены к 25° и округлены до 0,1 *кал.*

Таблица 2

Электролиты	C_{p_s}	C_{p_T}	Электролиты	C_{p_s}	C_{p_T}
а) Электролиты с очень близкими значениями C_{p_s} и C_{p_T}					
NaCl	12,3	12,2	$MgCl_2$	18,45	18,1
NaBr	12,3	12,3	$CaCl_2$	18,45	18,1
NaJ	12,3	12,5	$SrCl_2$	18,45	18,9
KF	12,3	11,8	$SrBr_2$	18,45	19,0
KCl	12,3	12,3	$BaCl_2$	18,45	18,3
KBr	12,3	12,3	$ZnCl_2$	18,45	18,3
KJ	12,3	12,3	$FeCl_2$	18,45	18,3
RbF	12,3	12,1	Среднее	18,45	18,4
RbCl	12,3	12,3	$NaNO_3$	21,5	21,8
RbBr	12,3	12,3	KNO_3	21,5	22,2
RbJ	12,3	12,2	$LiNO_3$	21,5	20,0
CsF	12,3	12,2	$AgNO_3$	21,5	22,6
CsCl	12,3	12,6	Среднее	21,5	21,4
CsBr	12,3	12,5	$FeSO_4$	24,6	25,0
CsJ	12,3	12,4	$CuSO_4$	24,6	24,6
LiCl	12,3	12,0	Среднее:	24,6	24,8
LiBr	12,3	12,4	K_2SO_4	30,8	31,2
LiJ	12,3	13,1			
LiOH	12,3	11,9			
Среднее	12,3	12,3			
б) Электролиты с небольшой (менее 5%) разницей C_{p_s} и C_{p_T}					
NH_4NO_3	30,8	31,7	Na_2SO_4	30,8	29,0(?)
$Ca(NO_3)_2$	36,9	35,7	$(NH_4)_2SO_4$	49,2	51,5
$MgSO_4$	24,6	25,4			
в) Электролиты со значительной разницей C_{p_s} и C_{p_T}					
NH_4Cl	21,5	19,8	Na_2CO_3	24,6	26,0
KH_2PO_4	30,8	28,3	K_2CO_3	24,6	29,0
$ZnSO_4$	24,6	27,1	CH_3COOK	24,7	30,5

Данные табл. 2 показывают, что из 44 изученных электролитов для 38 (86%) принятое нами C_{p_s} или почти полностью совпадает с экспериментальными C_{p_T}, или разница между ними никак не превышает ошибки метода определения C_{p_T}, оцениваемой примерно в 2 — 5% [15]. Для сульфатов, карбонатов и ацетатов завышение C_{p_T}, по-видимому, связано или с появлением в их сложных анионах вращательных движений, или с неточностью экспериментальных C_{p_T}*. Во всяком случае и опытные данные дают достаточные основания считать, что принятые нами в табл. 1 и 2

* Примером ненадежности экспериментальных C_{p_T} вообще могут служить данные по C_{p_T} для LiOH; по данным Гюнтера [11], вошедшим во все справочники, оно равно 3,2 *кал*, а по данным [21] оно равно 11,85, т. е. на 40% больше.

значения $(C_{p_i})_s$ и C_{p_s} являются теми постоянными («жесткими») теплоемкостными величинами, какими они как аддитивные слагаемые входят в теплоемкость различных комплексов, в том числе и водносолевых.

Функции $(C_{p_i})_s$ и C_{p_s} позволяют воспроизвести ряд других позитивных теплоемкостных функций. Из них основной в наших исследованиях является функция $\Delta C_{p_0} = (C_{ps} - \breve{C}_{p_0}) N$, названная нами «интегральной теплоемкостной депрессией воды», легко вычисляемая из соотношения

$$\Delta C_{p_0} = C_{p_s} - \Phi_{C_p}. \quad (10)$$

Из закона корня квадратного для кажущихся величин, применимого как следствие и для ΔC_{p_0} [1]

$$\Delta C_{p_0} = \Delta C_{p_0}^{\sim} - k_{C_p} \sqrt{C_v}, \quad (11)$$

воспроизводятся еще две важные функции — $\Delta C_{p_0}^{\sim}$ — интегральная депрессия теплоемкости воды при крайних разведениях и $k_{C_p} = \partial \Delta C_{p_0} / \partial \sqrt{C_v}$ — угловой коэффициент, идентичный такому в уравнении (1).

Несмотря на всю простоту изложенных представлений, все же предлагаемые нами функции дают возможность с достаточной глубиной подойти к освещению таких важных вопросов теории водных растворов электролитов, как вопросы изменения структуры этих растворов под влиянием ионов и изменений температуры, вопрос о физической природе лиотропных рядов ионов, который мы уже затрагивали [2], вопрос о точках излома на кривых ΔC_{p_0} и $\Delta C_{p_0}/N = f(C_v)$, которого мы также уже касались [1], и ряд других подобных вопросов.

Обсуждение всех этих вопросов в свете предложенных функций выходит, однако, из рамок настоящего сообщения.

Здесь мы отметим лишь следующие три особо интересных заключения, к которым привело нас сравнительное изучение таких теплоемкостных и объемных величин, как $\Delta C_{p_0}^{\sim}$ и $\Delta v_0^{\sim}$ и k_{C_p} и k_v.

1) Депрессирующее влияние ионов на теплоемкость воды-растворителя значительно (в 3 — 4 раза) больше соответствующего влияния их на объем воды, чем и объясняется отрицательное значение величин Φ_{C_p} и $\bar{C}_{p_2}$ большинства электролитов.

2) Экспериментально обнаружимое дальнодействие ионных сил на C_p в водных растворах с крайним разведением определенно больше (до 5 координированных гидратных сфер), чем на v_0 (лишь до 4 сфер), т. е. максимально до 14—16 Å по радиусу на отдельный ион.

3) Все ионы можно в основном разбить на две группы: а) ионы, действующие на C_{p_0} и v_0 симбатно, и б) ионы, действующие на те же две величины антибатно, причем особо резко выраженным антибатным характером взаимодействия на эти функции обладают ионы Cs^+, NH_4^+, Li^+, H^+, J^- и Br^- (усиливают депрессию ΔC_{p_0} и ослабляют депрессию Δv_0).

Выводы

1) В познании закономерностей и физической сущности взаимодействия между ионами и водой-растворителем в растворах возможность применения кажущихся теплоемкостей электролитов весьма ограничена.

2) В разрешении той же проблемы применение парциальных теплоемкостей, как величин чисто формальных, еще более ограничено.

3) Предложены новые теплоемкостные функции, способные, по мнению автора, непосредственно и наиболее рационально приблизить к пониманию ряда вопросов общей проблемы водных растворов электролитов.

Лесотехнический институт
им. В. В. Куйбышева
Архангельск

Поступила
13. IX 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Руцков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 19, 192, 1949.
2. А. П. Руцков, Коллоидн. ж., 15, 284, 1953.
3. А. П. Руцков, Ж. физ. химии, 28, 402, 1954.
4. А. П. Руцков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 17, 286, 1948 и 18, 139, 1949.
5. Н. К. Воскресенская и А. П. Руцков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 5, 796 и 6, 895, 1940.
6. Samoilowisch, Phys. Zt d Som., 4, 843, 1933.
7. Everetta Coulson, Trans Faraday Soc., 633, 1940.
8. F. Zwicky, Phys. Z., 27, 9, 271, 1926.
9. В. К. Семенченко, Успехи химии, 5, 641, 1936.
0. А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций, ОНТИ, 1935.
1. Справочник Технич. Энцикл., т. VII, ОГИЗ, Москва, 1931.
2. Сборник физ. констант, под ред. Дорфмана и Фриша, ОНТИ, М.— Л., 1937.
3. Спутник химика, т. IV, в. 1, Тех.-хим. изд-во, Л.— М., 1940.
4. Landolt—Börnstein—Roth—Scheel, Phys-Chem. Tab., B, 1, II, 1923; Ergebn. B, 1, 1927, 2, 1931, 3, 1935—36.
5. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, ред., Термические константы, Изд-во АН СССР, 1949.
6. П. Ф. Антипин и др., Электрохимия распл. солей, ч. 1, ОНТИ, 1937.
7. А. П. Руцков, Ж. прикл. химии, 21, 820, 1948.
8. Kelly a. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1264, 1943.
9. Stephenson a. Hooley, J. Amer Chem. Soc., 66, 1397, 1944.
0. Stephenson a. Zettlemoyer, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1405, 1944.
1. Bauer, Jonston a. Keer, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5174, 1950.

ON THE MOST RATIONAL APPROACHES TO THE SPECIFIC HEAT PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

A. P. Rutskov (Simferopol')

Summary

The potentialities of applying the apparent thermal capacities of electrolytes, which re negative quantities, in elucidating the laws and physical sense of ion-solvent water nteraction in solutions are very restricted. Of still less aid in the solution, this roblem can be the partial thermal capacities, as purely formal quantities devoid of eal significance. New, positive thermal capacity functions have been proposed, which in he author's belief are capable of giving a direct and more rational approach to some spects of the general problem of aqueous electrolyte solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДАТА НАТРИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ БИХРОМАТА

Е. З. Нанобашвили

В настоящей статье исследовалось совместное каталитическое действие молибдата натрия и хромата калия на распад перекиси водорода в гомогенной среде.

Экспериментальная часть

Распад перекиси водорода в гомогенной среде исследовался под действием системы: $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2$; $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4 + H_2O$. Изучалось также влияние на каталитический распад перекиси водорода следующих факторов: 1) концентрации ионов водорода, 2) концентрации катализаторов, 3) начальной концентрации перекиси водорода, 4) влияние повторного действия катализаторов.

Скорость распада перекиси водорода измерялась газометрически при $25 \pm 0{,}02°$ в аппарате Вальтона — Шпитальского.

Применяемая нами перекись водорода была абсолютно бескислотная; $K_2Cr_2O_7$, Na_2MoO_4 и H_2SO_4 — химически чистые.

За меру каталитического действия принимались абсолютные величины средней скорости реакции или константы скоростей.

Коэффициент активности одного катализатора, т. е. активирующее его действие (в данной работе ионов молибдата) выражается следующим образом:

$$k_а = \frac{k_{2сумм} - k_{1бихромат}}{k_{1бихромат}}.$$

Концентрации растворов молибдата натрия брались соответственно концентрациям бихромата калия.

Результаты опытов по распаду перекиси водорода действием только молибдата в нейтральной среде показали, что применяемая нами концентрация молибдата $c_{Na_2MoO_4} = 0{,}0068\ N$ в течение часа вызвала незначительное разложение перекиси водорода.

В нейтральной и кислой средах каталитическая активность молибдата (в отсутствие бихромата) в отношении распада перекиси водорода оказалась весьма незначительной.

Результаты указанных опытов находятся в полном согласии с данными аналогичных исследований Е. И. Шпитальского [1], Н. Н. Петина и Г. А. Богданова [2] и Е. И. Шпитальского и Б. А. Коноваловой [3].

При совместном действии бихромата и молибдата в нейтральной среде было установлено некоторое увеличение константы скорости реакций по сравнению с константой скорости реакции, протекающей только с бихроматом. Коэффициент активности обоих катализаторов $k_а = 1{,}588$; коэффициент активности молибдата $k_а = 0{,}6$. При совместном действии указанных катализаторов в кислой среде наблюдалось замедление реакции по сравнению с реакцией, протекающей только с бихроматом, что характеризует молибдат в данной системе, как отрицательный катализатор; здесь $k_а = 0{,}89$. Данные опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

$c_{H_2O_2}$	$c_{K_2Cr_2O_7}$	$c_{Na_2MoO_4}$	$c_{H_2SO_4}$	$0{,}4343k_m$	$\frac{c_1-c_2}{t_2-t_1}$	k_a бихромата	k_a молибдата
0,0810	0,00346	—	—	0,05440	0,0086	1,59	0,59
0,0810	0,00346	0,00069	—	0,0864	0,0115		
0,0810	—	0,00069	—	0,0058	0,0020		
0,0810	0,00346	—	0,2230	0,2219	0,0458	0,89	0,10
0,0810	0,00346	0,00069	0,2230	0,1992	0,0432		
0,0810	—	0,00069	0,2230	0,0018	0,0020		
0,0810	0,00346	—	2,230	0,2909	0,0428	0,00	
0,0810	0,00346	0,00069	2,230	0,2360	0,0316	0,81	0,10

Влияние концентрации ионов водорода. Результаты опытов в средах, различающихся концентрацией кислоты, показали следующее: константа скорости реакции распада H_2O_2 в кислой среде, соответствующей $c_{H_2SO_4} = 0{,}223\ N$, в три раза больше константы скорости реакции, идущей в нейтральной среде.

Из сравнения данных опытов, поставленных в более кислой среде при

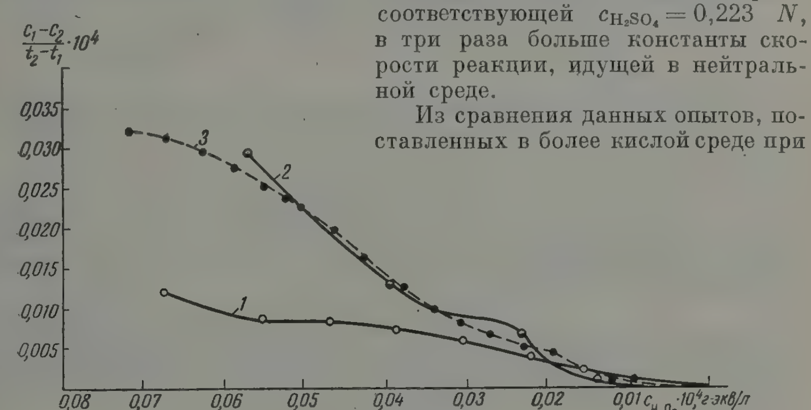


Рис. 1. $c_{H_2O_2} = 0{,}1089\ N$, $c_{K_2Cr_2O_7} = 0{,}00346\ N$, $c_{Na_2MoO_4} = 0{,}00069\ N$; 1 — $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$; 2 — $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4 + H_2SO_4$ ($c_{H_2SO_4} = 0{,}223N$); 3 — $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4 + H_2SO_4$ ($c_{H_2SO_4} = 2{,}23N$)

$c_{H_2SO_4} = 2{,}230\ N$, видно незначительное ускорение реакции (кривая 1 рис. 1). Следовательно, увеличение кислотности выше определенного оптимума почти не сказывается на скорости разложения перекиси водорода.

Аналогичное явление воздействия ионов водорода наблюдалось в опытах Ш. А. Шарашенидзе и И. Бугианишвили [4].

Влияние соотношения концентраций катализаторов. При постоянной концентрации молибдата натрия увеличение концентрации бихромата калия в два раза увеличивает скорость реакции в два раза в нейтральной и кислой среде.

Когда же концентрация бихромата постоянна, увеличение концентрации молибдата натрия в 10 раз в нейтральной среде увеличивает скорость реакции приблизительно в 1,5 раза, а в кислой среде — уменьшает приблизительно в 1,3 раза.

Однако при относительно большой концентрации кислоты скорость реакции более значительно увеличивается с увеличением концентрации молибдата натрия.

Влияние начальной концентрации перекис водорода. При одинаковых концентрациях катализаторов, но изм няющейся концентрации перекиси водорода от 0,0363—0,1815 N, конста ты скорости почти прямолинейно возрастают при увеличении начальн концентрации перекиси водорода в нейтральной среде.

В кислой среде наблюдалась следующая картина: увеличение начал ной концентрации H_2O_2 в три раза влечет за собой уменьшение констант скорости распада H_2O_2 в 2,5 раза.

Таблица 2

$c_{H_2O_2}$	$c_{K_2Cr_2O_7}$	$c_{Na_2MoO_4}$	$c_{H_2SO_4}$	$0{,}4343k_m$	$\frac{c_1-c_2}{t_2-t_1}$
0,0363	0,00346	0,000069	—	0,03575	0,0018
0,10890	0,00346	0,000069	—	0,0664	0,0115
0,1815	0,00346	0,000069	—	0,1394	0,0230
0,0363	0,00346	0,000069	0,2230	0,5040	0,0075
0,1089	0,00346	0,000069	0,2230	0,1992	0,0432
0,1815	0,00346	0,000069	0,2230	0,2035	0,0445

При дальнейшем увеличении начальной концентрации перекиси во дорода в пять раз наблюдалась аналогичная картина. Результаты опыт приведены в табл. 2.

Влияние повторного воздействия катализа торов. Изучение кинетики повторных реакций, т. е. повторное вн сение субстрата (в данном случае перекиси водорода) в реакционну смесь дает возможность отличить истинно каталитический процесс с необратимого катализа.

Нами были изучены: первичная, вторичная и третич ная реакции каталитического распада перекиси водород с бихроматом калия в присутствии молибдата натрия Промежуток времени между ними был одни сутки. Опыт проводились в 0,223 N серной кислоте.

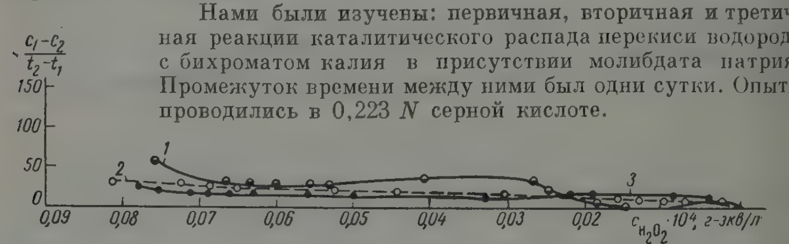


Рис. 2. $c_{H_2SO_4} = 0{,}223N$; 1 — первичная реакция, 2 — вторичная реакция, 3 — третичная реакция

Первичная реакция шла вначале очень быстро, и на девятой минут стала постепенно замедляться, на пятидесятой минуте прекратилос выделение кислорода.

После окончания реакции раствор был прозрачный светло-сине-голу боватого цвета, он сохранялся в термостате в течение 24 час., через 24 ча са в оставшуюся реакционную смесь была внесена новая порция перекис водорода с таким расчетом, чтобы полученная концентрация H_2O_2 соотве ствовала концентрации в первом опыте.

Во вторичной реакции скорость распада H_2O_2 плавно уменьшалас константа скорости реакции на 45-й минуте возросла приблизительн вдвое и оставалась постоянной до окончания реакции (100-я минута)

Раствор имел небольшой желтоватый осадок, в него была внесена н вая порция H_2O_2.

Третичная реакция шла медленно, почти аналогично вторичной реа

ции. Результаты опытов приводятся на рис. 2 с концентрациями: $c_{H_2O_2} = 0{,}0810\,N$, $c_{Na_2MoO_4} = 0{,}000692\,N$, $c_{K_2Cr_2O_7} = 0{,}00069\,N$; $c_{H_2SO_4} = 0{,}2230\,N$.

Отношение константы скорости первичной реакции к константам повторных реакций показывает изменение активности катализаторов со временем во вторичных и третичных опытах.

Из рисунка видно, что во вторичной реакции активность катализаторов спадает вдвое.

В третичной реакции активность катализаторов почти не отличается от активности вторичной реакции, что выражается в небольшом уменьшении константы скорости реакции разложения H_2O_2.

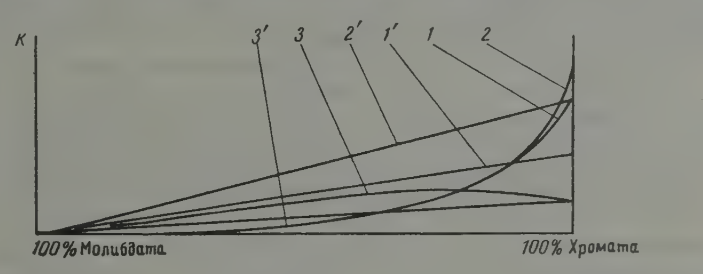


Рис. 3. Опыты: *1* — в нейтральной среде, *2* — в кислой среде, $c_{H_2SO_4} = 0{,}223N$, *3* — в кислой среде, $c_{H_2SO_4} = 2{,}23N$; *1′*, *2′*, *3′* — линии аддитивности, соответствующие опытам *1*, *2*, *3*

Из данных опытов видно, что катализаторы стабилизируются во времени после обработки их перекисью, так как после первичного действия имеет место увеличение константы скорости, после которого активность мало изменяется.

Сопоставлением констант скоростей каталитического действия солей молибдата и бихромата в отдельности с константой их совместного действия показывает, что аддитивности не наблюдается: кривая совместного действия указанных катализаторов лежит выше прямой линии аддитивности как в нейтральной, так и в кислой среде (рис. 3).

Таким образом, ионы молибдата проявляют в некоторой степени промотирующие действия в отношении бихромата. В данной реакции не выполняется аддитивность схемы в различных условиях кислотности среды.

Обсуждение результатов

Каталитическое разложение перекиси водорода при совместном действии молибдата и бихромата представляет собой интересный пример, в котором наглядно можно проследить возникновение промежуточных веществ, обусловливающих существование промежуточной стадии. Здесь можно предположить, что в результате взаимодействия перекиси водорода с молибдатом получаются пероксимолибдаты различного состава, обладающие различными свойствами.

Простейшие пермолибдаты соответствуют формуле $Me_2(MoO_5)$; другие пероксимолибдаты имеют более сложный состав. В частности, в известной работе П. Г. Меликишвили [5] был описан пероксимолибдат состава $Me_2MoO_6 \cdot nH_2O$ под названием желтого пероксимолибдата, который менее стойчив, чем соответствующая соль надмолибденовой кислоты состава Me_2MoO_5.

В условиях наших опытов ход реакции осложняется одновременным присутствием двух гомогенных катализаторов — бихромата и молибдата,

которые в присутствии перекиси водорода образуют пероксихроматы и пероксимолибдаты, представляющие собой активные промежуточны соединения, легко отщепляющие кислород.

В условиях равной концентрации катализаторов при катализе переки си водорода относительно бо́льшая активность наблюдалась у пероксихромата, чем у пероксимолибдата.

Уменьшение концентрации молибдата влечет за собой увеличение кон станты скорости разложения перекиси водорода в кислой среде, соот ветствующей $c_{H_2SO_4} = 0,223\ N$.

Возможно, это указывает на то, что пероксимолибдат препятствуе разложению перекиси водорода. Наблюдаемый в этих случаях максиму средней скорости реакции следует приписать разложению не тольк пероксихромата, но и пероксимолибдата.

Что касается влияния начальной концентрации перекиси водород при ее каталитическом распаде с бихроматом и с молибдатом, наблюда лось следующее: в кислой среде с увеличением начальной концентраци перекиси водорода константа скорости ее распада уменьшалась.

В нейтральной среде уменьшение начальной концентрации перекис водорода вызывало значительное уменьшение константы скорости реа ции (табл. 2). Таким образом, скорость реакции находится в зависимост от начальной концентрации перекиси водорода, что указывает на необра тимость реакции.

Из рассмотрения данных опытов, проведенных с различной кисло ностью среды (при остальных равных условиях концентрации катализ торов), сопоставление констант скоростей показывает увеличение ко станты скорости реакции распада перекиси водорода в кислой сред соответствующей $c_{H_2SO_4} = 0,223\ N$, по сравнению с константой скорост реакции, идущей в нейтральной среде.

Активирующее действие ионов водорода нами наблюдалось почт во всех последующих опытах, однако в более кислой среде с концентр цией $c_{H_2SO_4} = 2,230\ N$ константа скорости остается практически неизм няемой (почти равной с константой скорости реакции, протекающей п меньшей кислотности среды).

Уменьшение концентрации молибдата вызывает увеличение конста ты скорости реакции распада перекиси водорода в кислой среде. Э результаты можно объяснить следующим обстоятельством: в кислой сре пероксимолибдаты переходят в соответствующие пероксимолибденов кислоты, которые согласно исследованию Н. И. Кобозева [6] являют кинетически неактивными. Такая пассивность обусловлена сильн внутренней перегруппировкой в молекуле пероксимолибденовой кисло в процессе нейтрализации раствора солей.

Кроме того, в кислой среде пероксихромат переходит в соответству щую кислоту, которая очень легко распадается с выделением кислоро В результате кислая среда вызывает увеличение скорости реакции расп перекиси водорода за счет легкости разложения надхромовой кисло Таким образом в данном случае совместного каталитического влиян бихромата и молибдата при распаде перекиси водорода скорость реак находится в зависимости от начальной концентрации перекиси водоро

При повторных опытах наблюдаемое отличие первичной реакции р пада перекиси водорода от последующих реакций объясняется согла исследованию Н. И. Кобозева и Н. Н. Соколова [6] образованием ст кого пероксимолибдата, за счет оставшейся перекиси водорода в пер ной реакции. Наряду с образованием пероксимолибдатов образую также пероксихроматы и соответствующие кислоты. Аналогично пр положению Н. И. Кобозева [6] в пероксимолибденовой кислоте проис дит внутренняя перегруппировка, в результате чего большая часть лекул переходит кинетически в неактивную форму.

В третичной реакции наблюдается неизменяемость константы скорс

аспада перекиси водорода. Это мы объясняем стабильностью промежуочных продуктов пероксимолибдатов. При изучении указанных повторых реакций с изменением кинетического хода реакций (первичные и оричные реакции), а также с зависимостью скорости реакции распада рекиси водорода от начальной концентрации перекиси, нами установена была необратимость реакции распада перекиси водорода при комнированном действии бихромата и молибдата.

Аналогичные исследования были проведены Г. А. Богдановым. Наши нные подтвердили исследования Г. А. Богданова [7].

Таким образом кажется правдоподобным, что механизм активации одится к тому, что катализатор (сам по себе неактивный) активирует спад перекиси водорода путем образования промежуточного продукта.

Выводы

1. Молибдат натрия практически не разлагает перекиси водорода отсутствие бихромата как в нейтральной, так и в кислой среде. Увеличние концентрации молибдата при постоянном содержании бихромата ечет за собой возрастание реакции в нейтральной среде, а в кислой еде — ее замедление.

2. При совместном действии бихромата и молибдата увеличение нальной концентрации перекиси водорода влечет за собой ускорение реакии разложения H_2O_2 в нейтральной среде, а в кислой среде — замедлее реакции.

3. Активность катализаторов бихромата и молибдата спадает со вренем и, доходя до предельного значения в своей активности, остается чти неизменяемой.

4. Найдено, что в нейтральной среде прибавление MoO^2_4-иона к $r_2O_7^2$-иону увеличивает активность последнего в 1,54 раза, в кислой еде, соответствующей $c_{H_2SO_4} = 0{,}223\,N$, уменьшает активность в 1,11 раза, более кислой среде, соответствующей $c_{H_2SO_4} = 2{,}230\ N$, уменьшает ее 1,22 раза.

5. Реакция представляет собой случай необратимого катализа, что казывается зависимостью скорости реакции распада H_2O_2 от начальной нцентрации субстрата и изменением кинетического хода процесса зложения перекиси водорода при повторной (вторичной) реакции.

Нами были найдены отчетливые неаддитивные отношения в активнои смешанных катализаторов.

илисский государственный
университет
им. И. В. Сталина

Поступила
8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

Е. И. Шпитальский, А. Л. Функ, ЖРФ-ХО, ч. X, в. 1—3, 1928.
Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Ж. общ. химии, 12 в. 12, 598, 1942.
Е. И. Шпитальский и Б. А. Коновалова, ЖРФ-ХО, 12, в. 5, 1033, 1930.
Ш. С. Шарашенидзе и И. Бугианишвили, Тр. Тбилисск. ун-та, 20, 81, 1941.
П. Г. Меликишвили, Зап. Академии наук по физико-химическому отделу, VIII серия, т. IX, № 8, 1900.
Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Ж. физ. химии, 4, 273, 1933.
Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 25, 323, 1951.

THE EFFECT OF MOLYBDATE ON THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF DICHROMATE

E. Z. Nanobashvili (Tbilisi)

Summary

Sodium molybdate practically does not decompose hydrogen peroxide, where it has a considerable catalytic effect. in the presence of dichromate both in neutral a acid solutions.

Increase in the initial hydrogen peroxide concentration leads to acceleration of t reaction in neutral and retardation in acid medium. The activity of the dichromate a molybdate catalysts falls off with time to a limiting value, following which it remai almost constant. The addition of MoO_4'' ions to Cr_2O_7'' ions in neutral medium was fou to activate the latter by 1.54 times and in acid medium, corresponding to $C_{H_2SO_4}=0.2$ g. eq./liter to retard it by 1.11 times and to $C_{H_2SO_4}=2.230$ g. eq./liter, by 1.22 tim

The reaction represents a case of irreversible catalysis, as proved by the dependen of the rate of H_2O_2 decomposition on the initial peroxide concentration and by the chan in the course of the kinetics of the process on repeating the reaction.

We found definitely non-additive relations in the activity of the catalysts.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

II. О ФОРМЕ ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРЫ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ДВУХ ФАЗ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

А. В. Сторонкин и А. И. Русанов

Анализ формы кривых сосуществования в окрестности критической ›чки занимает одно из центральных мест в теории критических явлений бинарных системах. При переходе к тройным системам наибольший ітерес представляет рассмотрение изотермо-изобарической кривой сосуществования (рисунок). Уравнение этой кривой имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)}_{\text{сосущ. } P,\ T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}{\zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}, \tag{1}$$

е ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса, $\equiv (\partial^2\zeta/\partial x_i \partial x_k)_{P,T}$; x_i — молярная доля i-го компонента; P — давлеіе; T — температура, а верхние индексы показывают номера сосущевующих фаз.

Если ввести в рассмотрение величину

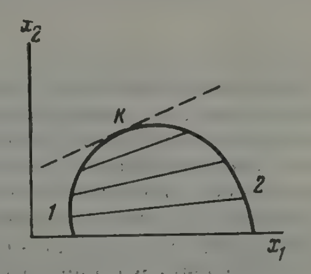
$$t \equiv \frac{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}, \tag{2}$$

уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)}_{\text{сосущ. } P,\ T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)}+t\zeta_{12}^{(1)}}{\zeta_{12}^{(1)}+t\zeta_{22}^{(1)}}. \tag{3}$$

еличина t определяет значение тангенса угла наклона ноды, соединяюей фигуративные точки составов сосуществующих фаз на концентраонной диаграмме (рисунок).

В настоящей работе рассмотрены следующие вопросы: 1) симметричсть кривой сосуществования в окрестности критической точки, 2) расложение нод в окрестности критической чки, 3) кривизна кривой сосуществоваія в окрестности критической точки.



Изотермо-изобара сосуществования двух фаз в тройной системе

Симметричность изотермоизобары сосуществования вух фаз тройной системы окрестности критической ›чки. На диаграммах сосуществования з в координатах температура — состав и давление — состав в случае бинарных стем ноды располагаются параллельно уг другу. Поэтому симметричность кривых существования в окрестности критической іки представляется здесь очевидным факм, вытекающим из принципа тождественсти сосуществующих фаз в критической точ. Этот факт сохраняет свою очевидность и при рассмотрении аналогичных аграмм тройных систем (ноды здесь располагаются в параллельных плостях). Иначе обстоит дело в случае концентрационных диаграмм существования фаз (рисунок). Здесь, как правило, ноды распола-

гаются под некоторым углом друг к другу и даже имеют тенденцию в ря случаев пересекаться в одной точке (правило Д. Н. Тарасенкова) [1, Очевидно, если эта тенденция имеет место и в окрестности критическ точки, кривая сосуществования является в этой окрестности несимметри ной. Поэтому в случае концентрационной диаграммы предположен о симметричности кривой сосуществования в окрестности критическ точки требует, как нам кажется, специального доказательства.

Для доказательства обратимся к условиям равновесия между дву фазами тройной системы, которые мы запишем в следующей форм

$$\left.\begin{aligned} d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)} &= d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)}, \\ d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(2)} &= d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)}. \end{aligned}\right\}$$

При изотермо-изобарических условиях эти неравенства можно раскры следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(2)}dx_1^{(2)} + \zeta_{12}^{(2)}dx_2^{(2)} &= \zeta_{11}^{(1)}dx_1^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)}dx_2^{(1)}, \\ \zeta_{12}^{(2)}dx_1^{(2)} + \zeta_{22}^{(2)}dx_2^{(2)} &= \zeta_{12}^{(1)}dx_1^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)}dx_2^{(1)}. \end{aligned}\right\}$$

Отсюда можно получить систему линейных неоднородных уравнен относительно производных $dx_1^{(2)}/dx_1^{(1)}$ и $dx_2^{(2)}/dx_1^{(1)}$:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(2)}\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} + \zeta_{12}^{(2)}\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} &= \zeta_{11}^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)}, \\ \zeta_{12}^{(2)}\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} + \zeta_{22}^{(2)}\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} &= \zeta_{12}^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)}. \end{aligned}\right\}$$

Решая систему (6) относительно $dx_1^{(2)}/dx_1^{(1)}$, получим

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\text{сосущ. } P,\, T} = \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(1)}, & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{12}^{(1)}, & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)}, & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{12}^{(2)}, & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}} + \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{12}^{(1)}, & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{22}^{(1)}, & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)}, & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{12}^{(2)}, & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}} \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)}_{\text{сосущ. } P,\, T}.$$

Проследим теперь, как будет изменяться правая часть выражения при переходе к критической точке, когда выполняется условие $\zeta_{ik}^{(j)} \rightarrow$ (верхним индексом (к) мы будем обозначать критическую фазу). Абсол ная величина первого слагаемого правой части (7) стремится к едини поскольку определители, стоящие в числителе и знаменателе этого с гаемого, становятся тождественными в критической точке. Множите при $(dx_2/dx_1)^{(1)}_{\text{сосущ } P,T}$ во втором слагаемом правой части (7) станови неопределенным в критической точке. Однако, если числитель этого м жителя равен нулю тождественно (как определитель с двумя одинако ми столбцами), то знаменатель обращается в нуль в силу уравнения кри ческой фазы. Поэтому при раскрытии этой неопределенности мы полу нуль.

Из сказанного следует, что вблизи от критической точки первое с гаемое правой части (7) значительно превосходит по абсолютной велич второе слагаемое, а потому и знак всей правой части (7) определяе целиком знаком первого слагаемого. Поскольку вблизи от критическ

точки должно выполняться условие

$$(dx_1^{(2)} / dx_1^{(1)})_{\text{сосущ. } P,\ T} < 0,$$

первое слагаемое правой части (7) (точнее, его числитель, так как знаменатель положителен по условиям устойчивости) является в окрестности критической точки отрицательной величиной. Мы приходим, таким образом, к выражению

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\ T} = -1. \tag{8}$$

Аналогичным образом можно получить выражение

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\ T} = -1. \tag{9}$$

Условия (8) и (9) и означают симметричность изотермо-изобарической кривой сосуществования в окрестности критической точки. Эти условия играют важную роль в термодинамической теории критических явлений в тройных системах. Некоторые выводы, вытекающие из условий (8) и (9), будут изложены ниже.

Расположение нод в окрестности критической точки. При приближении к критической точке величина тангенса угла наклона ноды на изотермо-изобарической диаграмме сосуществования фаз стремится к определенному пределу, величина которого равна угловому коэффициенту касательной к изотермо-изобаре в критической точке:

$$\lim_{x_1^{(1)} \to x_1^{(\text{к})}} t = k, \tag{10}$$

где $k = (dx_2/dx_1)^{\text{к}}_{\text{сосущ. } P,\ T}$.

Для того чтобы ответить на вопрос, как будут располагаться ноды в окрестности критической точки, нам нужно обратиться к исследованию производной $(dt/dx_1^{(1)})_{\text{сосущ. } P,\ T}$. Дифференцируя левую и правую части (2) по $x_1^{(1)}$ вдоль кривой сосуществования, получим

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)_{\text{сосущ. } P,\ T} = \frac{\dfrac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} - \left(\dfrac{dx_2}{dx_1}\right)^{(1)} - t\left(\dfrac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} - 1\right)}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}, \tag{11}$$

знаменатель правой части выражения (11) обращается в нуль в критической точке. Если использовать условия симметричности (8) и (9), легко заметить, что числитель правой части этого выражения также стремится к нулю при приближении к критической точке. Поэтому все выражение становится неопределенным в критической точке. Чтобы раскрыть эту неопределенность, продифференцируем числитель и знаменатель правой части выражения (11) по $x_1^{(1)}$ вдоль кривой сосуществования. Переходя затем к пределу в критической точке с учетом условий симметричности кривой сосуществования, мы придем к следующему выражению:

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\ T} = -\frac{1}{4}\left\{\left[\frac{d^2x_2^{(2)}}{d\,(x_1^{(1)})^2}\right]^{(\text{к})} - \left[\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right]^{(\text{к})} - k\left[\frac{d^2x_1^{(2)}}{d\,(x_1^{(1)})^2}\right]^{(\text{к})}\right\}. \tag{12}$$

Теперь используем очевидное соотношение:

$$\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} = \frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\,\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\ .$$

Продифференцируем его по $x_1^{(1)}$ и перейдем к пределу в критическо точке, учитывая условия симметричности (8) и (9). В результате получи

$$\left[\frac{d^2x_2^{(2)}}{d(x_1^{(1)})^2}\right]^{(\text{к})} = \left[\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right]^{(\text{к})} + k\left[\frac{d^2x_1^{(2)}}{d(x_1^{(1)})^2}\right]^{(\text{к})}. \quad (13$$

Из сравнения (12) и (13) следует, что производная, стоящая в лево части (12), равна нулю:

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\, T} = 0\,. \quad (14$$

Условие (14), являющееся прямым следствием условий симметричности (8 и (9), означает, что в окрестности критической точки ноды располагаютс параллельно друг другу. Следовательно, наблюдающаяся у целого ряд систем тенденция к пересечению нод в одной точке не может иметь мест в непосредственной близости от критической точки.

Кривизна в критической точке изотермо изобары сосуществования двух фаз. Для вычислени кривизны кривой сосуществования в критической точке необходимо знат величины первой и второй производных от x_2 по x_1 в критической точке Выражение для первой производной легко получить из уравнения (1 если числитель и знаменатель правой части (1) поделить на $x_1^{(2)} - x_1^{(}$ и перейти к пределу в критической точке. Это выражение имеет следую щий вид [3]:

$$k \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\, T} = -\frac{\zeta_{12}^{(\text{к})}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}. \quad (15$$

Для того чтобы получить выражение для второй производной от x_2 по x на кривой сосуществования в критической точке, нужно продиффере цировать по $x_1^{(1)}$ левую и правую части уравнения (1), затем, освобож даясь от неопределенности, еще раз продифференцировать по $x_1^{(1)}$ числи тель и знаменатель правой части полученного выражения и перейти к пре делу в критической точке, используя условия (8), (9), (10) и (14). Воспол зовавшись символической формой записи, можно представить окончател ный результат в следующем виде:

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\, T} = -\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\text{к})}}{3\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}. \quad (16$$

Выражение, стоящее в знаменателе правой части (16), конечно и отличн от нуля. Знак этого выражения определяет тип критической точки в отн шении концентрации второго компонента [3]. Выражение, стоящее в чи лителе правой части (16), согласно условиям устойчивости критическо фазы, положительно и отлично от нуля [4]. Из опыта хорошо известн что величина k также конечна и отлична от нуля. Поэтому можно утве ждать, что кривизна изотермо-изобарической кривой сосуществовани двух фаз тройной системы имеет в критической точке, вообще говоря, к нечное и отличное от нуля значение.

Аналогичное утверждение может быть сформулировано и для други кривых сосуществования, лежащих в различных сечениях изобарическо или изотермической поверхностей сосуществования двух фаз тройно системы.

Интересно отметить, что вывод об отличности от нуля кривизны кр вых сосуществования в критической точке не может быть получен та просто в теории бинарных систем. В выражения для вторых производны

т T или P по x_1, в случае бинарных систем входит величина $(\partial^4\zeta/\partial x_1^4)^{(k)}_{P,T}$, оторая, согласно условиям устойчивости критической фазы, может приимать либо положительное, либо нулевое значение. Поэтому исследоание формул для вторых производных от T или P по x_1 в критической очке на кривых сосуществования в случае бинарных систем [5] еще не ает уверенности в том, что кривизна этих кривых отлична от нуля в криической точке. Для доказательства отличности от нуля кривизны криых сосуществования в критической точке в теории бинарных систем ривлекаются дополнительные аргументы, например данные о скачках еплоемкости [6].

Иначе обстоит дело в случае тройных систем. Здесь утверждение об тличности от нуля кривизны кривых сосуществования в критической очке является следствием условий устойчивости критической фазы [3, 4]. оскольку величины скачков теплоемкости и других вторых производных ермодинамического потенциала при пересечении кривой сосуществования критической точке непосредственно связаны с величиной кривизны ривой сосуществования в критической точке (это положение было впере показано И. Р. Кричевским [7] на примере бинарных систем), можно тверждать, что эти величины скачков имеют в случае тройных систем, обще говоря, конечные и отличные от нуля значения.

Таким образом, вывод о конечности величин скачков вторых производых термодинамического потенциала при пересечении кривой сосуществоания в критической точке является в случае трехкомпонентных систем езультатом, вытекающим из термодинамической теории.

Выводы

1. Доказана симметричность изотермо-изобары сосуществования двух аз тройной системы в окрестности критической точки, и обсужден вопрос расположении нод в окрестности критической точки.

2. Показано, что кривизна изотермо-изобары сосуществования фаз величины скачков вторых производных термодинамического потенциаа имеют в критической точке тройной системы, вообще говоря, конечные отличные от нуля значения.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
2. VI. 1958

ЛИТЕРАТУРА

. Д. Н. Тарасенков и И. А. Паульсен, Ж. общ. химии, 7, 2143, 1937; 8, 76, 1938.
2. Н. А. Измайлов и А. К. Франке, Ж. физ. химии, 29, 120, 263, 620, 1955.
3. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, № 4, 84, 1958.
4. А. В. Сторонкин и А. И. Русанов, Ж. физ. химии, 34, 530, 1960.
5. G. Rehage, Z. Naturforsch., 10a, 4, 300, 1955.
6. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
7. И. Р. Кричевский, Докл. АН СССР, 83, 435, 1952.

THERMODYNAMIC THEORY OF CRITICAL PHENOMENA IN THREE COMPONENT SYSTEMS

II. ON THE SHAPE OF THE ISOTHERM AND ISOBAR CURVE OF TWO-PHASE COEXISTENCE IN THE VICINITY OF THE CRITICAL POINT

A. V. Storonkin and *A. I. Rusanov (Leningrad)*

Summary

In the paper the proof is given of the symmetry of the isotherm and isobar curve of existence in the vicinity of the critical point. It follows from the conditions of symmetry at the nodes in the neighborhood of the critical point are arranged parallel to each other. e curvature of the coexistence curve has been shown to have a finite non-zero value the critical point.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

О РОЛИ САМОПРИСПОСОБЛЕНИЯ В ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

З. А. Соловьева и А. Т. Ваграмян

При изучении механизма электродных процессов методом снятия по ляризационных кривых в случае электроосаждения металла часто встр чаются с исключительной невоспроизводимостью, причины которо неоднократно обсуждались в литературе [1]. Как известно, одной и основных причин является неоднородность поверхности электрода изменение активной растущей части поверхности в процессе электр осаждения металла [2].

При изучении роста отдельных кристаллов серебра было обнаружено явление с моприспособления растущей поверхности, заключающееся в стремлении к сохранени постоянства величины поверхности при изменении режима электролиза [3]. Н пример, при увеличении силы тока в цепи растущая поверхность увеличивается а при уменьшении — уменьшается до восстановления определенной величины пло ности тока. Таким образом, истинная плотность тока, устанавливающаяся на катоде п разных силах тока в цепи, сохраняется постоянной, причем величина ее определяет скоростью пассивирования в данных условиях. Соответственно этому и величина к тодной поляризации меняется при каждой заданной силе тока так, что установивше ся значение ее сохраняется постоянным при разных заданных плотностях тока [4 Измерение же установившихся значений поляризации не может вскрыть зависимост катодной поляризации от плотности тока.

При образовании поликристаллических осадков металла также можно наблюда изменение растущей поверхности при изменении силы тока. Например, при электр осаждении меди из сернокислых растворов с добавкой желатина наблюдалось увел чение растущей поверхности при увеличении тока и сохранение постоянства истинн плотности тока в некотором интервале, при этом величина катодной поляризации та же сохранялась неизменной [5].

В данной работе приводятся результаты исследования изменения к тодной поляризации при электроосаждении цинка в результате самопр способления растущей поверхности, выраженном более или менее силь в зависимости от скорости пассивирования поверхности при адсорбции п верхностно-активных веществ.

Экспериментальная часть

Электроосаждение цинка производилось из растворов $ZnSO_4$ разли ной концентрации с добавками октилового или бутилового спирта на пл тиновом микрокатоде, предварительно покрытом электролитическ слоем цинка в отдельной ячейке из раствора 1 N $ZnSO_4$ без добавок. К тодная поляризация измерялась посредством усилителя с электрометр ческим входом и короткопериодного гальванометра [6].

На рис. 1 представлены кривые изменения величины начальной η_{t} и установившейся $\eta_{t=\infty}$ поляризации катода в зависимости от кажущей плотности тока, рассчитанной на геометрическую поверхность катод ($7\cdot10^{-4}$ *см*^{2}). Кривые получены при электроосаждении цинка из раство 4 N $ZnSO_4$ с добавкой $2{,}5\cdot10^{-4}$ *моль/л* октилового спирта при 18°. Начал ная поляризация измерялась непосредственно после погружения катод в электролит без предварительной выдержки его до включения ток Для каждо плотности тока применялся свежепокрытый катод с те

тобы исходная величина активной поверхности была каждый раз оди-ıкова. Из рис. 1 видно, что при низких плотностях тока (примерно до) mA/$см^2$) $\eta_{t=0}$ ниже $\eta_{t=\infty}$, а при больших плотностях тока $\eta_{t=0}$ выше $_{=\infty}$, т. е. катодная поляризация увеличивается или уменьшается по ре протекания электролиза в зависимости от исходной плотности тока. роме того, приведенные кривые наглядно показывают, что в то время ак $\eta_{t=0}$ возрастает при увеличении плотности тока, $\eta_{t=\infty}$ остается постоян-ой до плотности тока 40 mA/$см^2$, затем тоже начинает увеличиваться с отностью тока.

Очевидно, что сохранение постоянства установившегося значения ка-дной поляризации в интервале плотностей тока от 0 до 40 mA/$см^2$ яв-ıется результатом самоустановления на электроде одинаковой истинной отности тока вследствие изменения личины растущей поверхности. Дей-вительно, при исследовании поверх-ости микрокатода под микроскопом ожно видеть, что при низких плотнос-ях цинковый осадок представляет бой отдельный островок, занимаю-ий очень незначительную часть ка-дной поверхности. По мере увеличе-ия кажущейся плотности тока поверх-ость катода, на которой происходит димое осаждение металла, увеличи-ается, и при значительных плотно-ях тока на поверхности катода уже ельзя заметить участков, на которых т осадка.

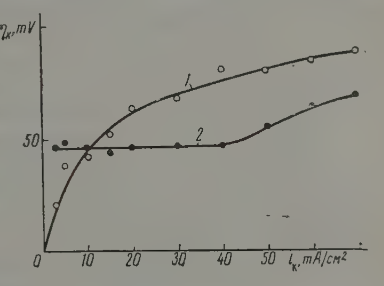


Рис. 1. Зависимость катодной поляризации от плотности тока при электроосаждении цинка из раствора $4N$ $ZnSO_4 + 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* октилового спирта: *1* — начальная поляризация $\eta_{t=0}$; *2* — установившаяся поляризация $\eta_{t=\infty}$

Таким образом, можно видеть, что процессе электроосаждения цинка раствора $4N$ $ZnSO_4$ с добавкой октилового спирта в процессе ектролиза происходит самоприспособление величины растущей поверх-ости к условиям электролиза и установление постоянной плотности ка. По-видимому, установившееся значение катодной поляризации $\eta_{t=\infty}$, меняющееся в интервале плотностей тока от 0 до 40mA/$см^2$, соот-тствует такой истинной плотности тока, которая обеспечивает равен-во между скоростью осаждения металла и скоростью пассивирования. невидно, что при изменении скорости пассивирования можно наблюдать соответствующее изменение установившейся скорости осаждения (по зменению установившейся поляризации $\eta_{t=\infty}$). В самом деле, в менее онцентрированном растворе $ZnSO_4$, где скорость адсорбции октилового пирта увеличивается [7], величина $\eta_{t=\infty}$ значительно возрастает.

На рис. 2 приведена зависимость $\eta_{t=0}$ и $\eta_{t=\infty}$ от плотности тока для аствора $1N$ $ZnSO_4$, насыщенного октиловым спиртом, показывающая величение $\eta_{t=\infty}$ почти в два раза. Из рис. 2 можно также видеть, что случае $1N$ раствора установившееся значение поляризации $\eta_{t=\infty}$ сохра-ıется постоянным во всем изученном интервале плотностей тока (от 0) 80 mA/$см^2$), тогда как в растворе $4N$ $ZnSO_4$ (рис. 1), начиная с) mA/$см^2$, постоянство $\eta_{t=\infty}$ нарушается. Это говорит о том, что для со-ранения постоянства $\eta_{t=\infty}$ необходима достаточно высокая скорость дсорбции поверхностно-активных молекул, чтобы вновь образующаяся оверхность успевала пассивироваться. Известно, что скорость адсорбции еньшается с уменьшением длины углеводородной цепочки в гомоло-ическом ряду спиртов [6]. Из кривых рис. 3, полученных в растворе N $ZnSO_4$ с добавкой бутилового спирта (0,3 *моль/л*), можно видеть, что, ействительно, в этом случае постоянство $\eta_{t=\infty}$ сохраняется в очень не-

большом интервале плотностей тока (от 0 до 10 mA/$см^2$). Наконец, пр отсутствии специально введенных поверхностно-активных веществ в раств ре $ZnSO_4$, когда пассивирование поверхности цинка вследствие адсорбци следов загрязнений выражено весьма слабо, вообще нельзя наблюдать пост янство $\eta_{t=\infty}$ при различных плотностях тока. Из рис. 4 видно что пр этом происходит лишь уменьшение $\eta_{t=\infty}$ по сравнению с $\eta_{t=0}$ вследстви увеличения растущей поверхности.

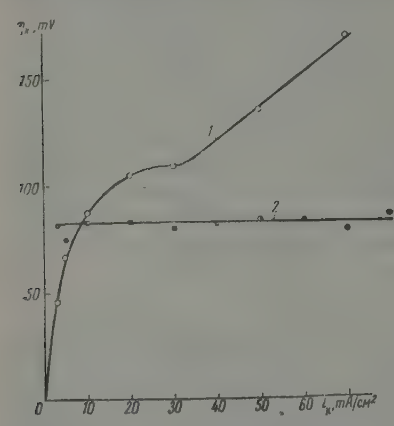


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от плотности тока при электроосаждении цинка из раствора $1N ZnSO_4$+ +$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* октилового спирта: $1 — \eta_{t=0}$; $2 — \eta_{t=\infty}$

Рис. 3. Зависимость катодной поляр зации от плотности тока при электр осаждении цинка из раствора $1N ZnSO_4$ + 0,3 *моль/л* бутилового спирт $1 — \eta_{t=0}$; $2 — \eta_{t=\infty}$

Из изложенного следует, что при электроосаждении поликристалл ческих осадков цинка можно наблюдать самоприспособление растущей п верхности, которое резко выражено при достаточно высокой скорос

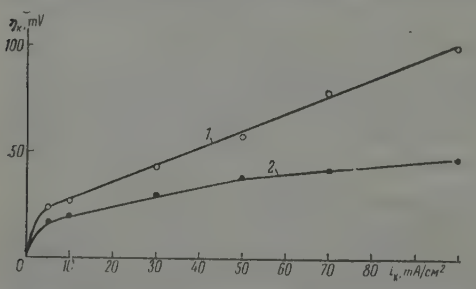


Рис. 4. Зависимость катодн поляризации от плотности то при электроосаждении цин из $4N$ раствора $ZnSO_4$ без д бавок: $1 — \eta_{t=0}$; $2 — \eta_{t=\infty}$

пассивирования металла в условиях электролиза и которое влечет за с бой изменение катодной поляризации во времени и вносит неопределе ность, к каким плотностям тока следует отнести измеренные величин

Необходимо также отметить, что характер изменения катодной пол ризации с момента включения тока (в сторону повышения величины пол ризации или понижения) определенным образом связан с явлением сам приспособления, а также со скоростью пассивирования. Из рис. 1 следу что при невысоких плотностях тока (<10 mA/$см^2$) катодная поляризац возрастает по мере электролиза до установившегося значения ($\eta_{t=0} < \eta_{t=\infty}$), а при высоких плотностях, наоборот, уменьшается ($\eta_{t=0} > \eta_{t=\infty}$). Эти данн относятся к случаю, когда свежепокрытый катод не был выдержан в ра творе до включения тока. Если же ток включен после некоторого врем

выдержки катода в растворе без тока, то и при невысоких плотностях ока можно наблюдать не увеличение, а уменьшение поляризации во времени, причем при продолжительной выдержке и при не очень малых лотностях тока это уменьшение будет скачкообразным. Как видно из ис. 5, в зависимости от продолжительности выдержки катода в растворе ез тока при постоянной плотности тока можно наблюдать и увеличение, уменьшение поляризации со временем электролиза. Вероятно, поверхность катода при небольшой выдержке τ не успела значительно заполниться адсорбирующимися молекулами вследствие невысокой скорости дсорбции и продолжает пассивироваться под током, а при большом τ, огда $\eta_{t=0} > \eta_{t=\infty}$, произошло слишком большое аполнение поверхности, так что скорость саждения стала больше скорости адсорбции, и поэтому растущая поверхность увеличивается в процессе электролиза до восстановления равенства между скоростью саждения и скоростью пассивирования.

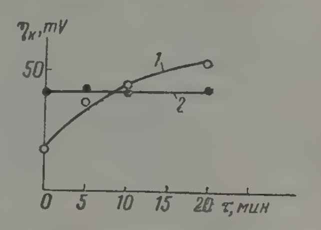


Рис. 5. Зависимость катодной поляризации от времени предварительной выдержки катода до включения тока в 4N растворе $ZnSO_4 + 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* октилового спирта: *1* — $\eta_{t=0}$; *2* — $\eta_{t=\infty}$. Плотность тока 5 mA/*см*^{2}

В зависимости от скорости адсорбции оверхностно-активного вещества (а, следовательно, его концентрации и состава раствора), заданной плотности тока, исходного остояния поверхности катода, времени нахождения его в растворе до включения тока т. п. условий характер изменения поляризации во времени может быть различным. ледовательно, можно сказать, что повышение или понижение катодной поляризации процессе электроосаждения металла характеризует лишь соотношение ежду начальной растущей поверхностью катода и устанавливающейся зависимости от условий электролиза (состава раствора, природы поверхностно-активного вещества, плотности тока). Это следует учитывать при зучении влияния потенциала катода на адсорбцию поверхностно-активных веществ, чтобы не впасть в ошибку при выяснении того, способствует изменение потенциала электрода процессу адсорбции при электроосаждении металла или, наоборот, затрудняет.

Приведенные результаты по электроосаждению цинка показывают, с акой осторожностью следует относиться к значениям катодной поляризации, получаемым при электроосаждении металлов из растворов с добавками поверхностно-активных веществ, где имеет место самоприспосабливание растущей поверхности к условиям электролиза и, в частности, скорости пассивирования. Действительно, с одной стороны, установившееся значение поляризации, которым чаще всего пользуются, относится к неопределенной плотности тока, величина которой зависит от скорости пассивирования, и которая может сохраняться постоянной в ольшей или меньшей степени при различных плотностях тока. С другой тороны, величина начальной поляризации определяется исходной активностью поверхности катода, величина которой зависит от скорости дсорбции поверхностно-активного вещества в данных условиях, времени нахождения катода в растворе до включения тока и от того, проводился ли уже электролиз в данном растворе с добавкой, или катод является свежепокрытым. При снятии поляризационной кривой в зависимости от плотности тока на одном и том же катоде (путем последовательного повышения или понижения плотности тока) начальные значения оляризации будут относиться к различным величинам активной поверхности, которые устанавливаются в результате самоприспосабливания.

В заключение нужно отметить, что, как показывают приведенные экспериментальные данные, изучая механизм электродных процессов в присутствии и отсутствие поверхностно-активных веществ, совершенно

необходимо учитывать различие величин активной, растущей поверх
ности электрода. Так как из приведенных результатов видно, что в зави
симости от скорости измерения потенциала величина поляризаци
меняется самым различным образом, то форма кривой зависимости поля
ризации от плотности тока может быть различной в зависимости от ско
рости снятия кривой. Следовательно, трактовка экспериментальных ре
зультатов может привести к ошибочным суждениям о механизме электрод
ного процесса, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ

Выводы

1. Установлено явление самоприспосабливания растущей поверхност к скорости пассивирования при электроосаждении поликристаллически осадков цинка.

2. Показано влияние изменения поверхности при электроосаждени цинка вследствие самоприспособления, особенно в присутствии по верхностно-активных веществ, на измерение поляризации, вызывающе искажение формы поляризационных кривых в зависимости от скорост снятия.

3. Показано, что характер изменения катодной поляризации в процес се электролиза (уменьшение ее во времени или возрастание) зависит о соотношения между величиной исходной активной поверхности и вели чиной установившейся растущей поверхности, определяемой скоросты пассивирования и условиями электролиза.

Поступила
3.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem., A. 157, 165, 1931; А. Т. Ваг рамян, Тр. II конференции по коррозии металлов, т. I, 1940; А. Г. Самар цев, К. С. Евстропьев, Ж. физ. химии, 5, 854, 1934; П. Ф. Михале Изв. АН СССР, Отд. мат. и естеств. н., 789, 1937; Hoekstra, Coll. trav. chin Tchecoslov., 6, 17, 1937; К. М. Горбунова, Тр. II конференции по коррози металлов, т. I, 1940; О. Есин, А. Левин, Ж. общ. химии, 5, 1302, 1935.
2. А. Т. Ваграмян, Тр. II конференции по коррозии металлов, т. I, 1940; Эл ктроосаждение металлов, М., 1950.
3. A. Aten, L. Boerlage, Recueil trav. chim., 39, 720, 1920; А. Г. Самарце Докл. АН СССР, 2, 478, 1935; А. Т. Ваграмян, Тр. II конференции по ко розии металлов, т. I, 1940; К. М. Горбунова, А. И. Жукова, Ж. фи химии, 23, 605, 1949; К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Ж. физ. хими 23, 616, 1949.
4 А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 10, 443, 1937; Докл. АН СССР, 22, 24 1939.
5 Ю. В. Лызлов, Т. А. Мечковская, А. Г. Самарцев, Ж. фи химии, 31, 2720, 1957.
6. А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева, Методы исследования процесс электроосаждения металлов, М., 1955.
7. З. А. Соловьева, Ж. физ. химии, 33, 537, 1960.

THE EFFECT OF SELF-ADJUSTMENT ON POLARIZATION MEASUREMENTS DURING THE ELECTRODEPOSITION OF METALS

S. A. Solovieva and *A. T. Vagramyan (Moscow)*

Summary

It has been shown by the electrodeposition of zinc that in the process of electrolys with increasing current density the growing part of the surface increases so that th true current density remains constant (the law of self-adjustment). It has been foun that the greater the rate of electrode passivation during the electrodeposition by th adsorption of surface active substances the faster the self-adjustment of the growing surfac The direction and rate of change of polarization with time may vary within very wide limi depending upon the ratio between the initial active and self-adjusting growing surface Thus, depending upon the rate of measurement of the polarization, its value will corre pond to different true current densities, and hence the shape of the E-i polarization cur will also depend upon the rate of its recording.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

РАДИОЛИЗ И РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА

В. В. Сараева, Б. Я. Ладыгин и Нам Чан Сун

Радиационно-химические изменения, происходящие в простых эфирах, ривлекают внимание в связи с их использованием в качестве экстраген-в радиоактивных веществ. В появившихся недавно статьях Ньютона , 2] приведены результаты систематического изучения радиолиза обез-женных эфиров различного строения, в которых основное внимание ыло уделено составу газообраз-ых продуктов. В нашей рабо- исследовались продукты в идкой фазе, образующиеся в рисутствии и в отсутствие ки-орода при 25° С. В качестве сточника излучения употреб-лась рентгеновская установ-а РУП-1М, работавшая при ежиме 200 kV и 20 mA.

При облучении диизопропи-рвого эфира в присутствии азо-образуются карбонильные со-инения [3] и спирты [4]. За-симости накопления этих про-уктов от времени приведены рис. 1. Как показал опыт, ачальный выход карбонильных единений очень сильно зави-т от чистоты исходного эфира, обенно влияют примеси карбо-льных соединений, в присутст-ии которых выход снижается. олько после очистки исходного

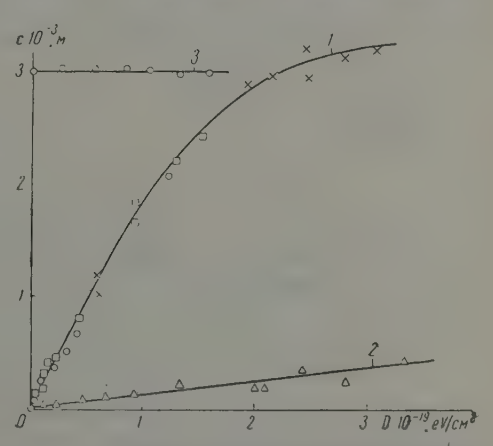


Рис. 1. Зависимость концентрации продуктов в диизопропиловом эфире от дозы в присутствии N_2: *1* — карбонильные соединения; *2* — спирты, *3* — карбонильные соединения при введении $3 \cdot 10^{-3}$ *М* ацетона

фира динитрофенилгидразином и металлическим натрием в атмо-фере азота удалось получить воспроизводимые результаты. Начальные ачения выходов спиртов и карбонильных соединений *G* составляют ,7 и 11 соответственно. Так как азот в данном случае можно считать инерт-ым газом, то полученные нами результаты можно сравнить с опублико-анными данными. Ньютон [2] для γ-излучения Co^{60} приводит значения ыходов спиртов $G \sim 0,7$ и карбонильных соединений $G \sim 2,6$. Различие выходах карбонильных соединений связано с тем, что Ньютон опреде-ял количество образующихся карбонильных соединений при достаточно ысокой дозе. Полученное им значение выхода можно рассматривать толь-о как среднее, которое удовлетворительно сходится с нашими данными. ля выяснения причин, приводящих к перегибу на кривой накопления арбонильных соединений, исследовалось влияние добавок и проводился роматографический анализ образующихся соединений в виде 2,4-динит-офенилгидразонов. Хроматографический анализ облученного эфира, оглотившего $\sim 3 \cdot 10^{19}$ eV/*см*³, показывает наличие ацетальдегида, ацетона

и длинноцепочного метилкетона, возможно, метилизобутилкетона, со-ставляющего основную часть смеси. Добавка $3 \cdot 10^{-3}$ *M* ацетона в диизо-пропиловый эфир до начала облучения приводит к тому, что не наблю-дается прироста карбонильных соединений, но меняется их состав: исче-зает ацетон, а появляется длинноцепочный метилкетон.

В присутствии кислорода резко возрастает выход карбонильных со-единений и спиртов и появляются, кроме того, перекисные соединения и кислоты. Как и в отсутствие кислорода, основным карбонильным соеди-нением при больших дозах является метилбутилкетон, но образуются ацетон, ацетальдегид и формальдегид. Перекиси определились с титановы[м]

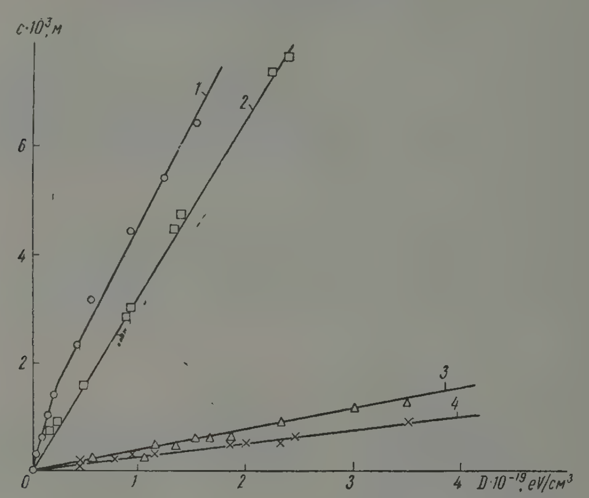


Рис. 2. Зависимость концентрации продуктов в диизопропиловом эфире от дозы в присутствии O_2: *1* — карбонильные соединения; *2* — перекиси; *3* — спирты; *4* — кислоты

реактивом; таким образом, полученные данные относятся только к гид-роперекисям эфира [5]. Перекись водорода не была обнаружена по специ-фической реакции с $K_2Cr_2O_7$ и диэтиловым эфиром в уксуснокислой среде. Так же как и в отсутствие кислорода, наличие примесей в исходном эфи-ре резко влияет на начальный выход и накопление карбонильных соеди-нений.

На рис. 2 приведены полученные данные. Выход спиртов составляе[т] $G = 2{,}2$, кислот $G = 1{,}5$. Высокий выход карбонильных соединени[й] ($G = 25$) и перекисей ($G = 20$) указывает на цепной механизм их образо-вания.

При облучении чистого эфира могут разрываться связи С — Н, С — [С] и С — О. Разрыв связи С — Н с возникновением эфирного радикал[а] $(CH_3)_2\dot{C}—O—CH(CH_3)_2$ и его последующий распад, как это было по-казано ранее в нашей лаборатории для водных растворов диизопропилово-го эфира, приводит к образованию ацетона и радикала *и*-C_3H_7. Присо-динение кислорода к эфирному радикалу приводит к образованию гидро-перекисей эфира. В результате разрыва связей С — С согласно

$$(CH_3)_2CH—O—CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CH—O—\dot{C}H(CH_3) + \dot{C}H_3$$

могут образовываться при взаимодействии с O_2 кислота и спирт. Нако-нец, разрыв связи С — О в образовавшемся радикале может приводит[ь] к образованию ацетальдегида.

В отсутствие кислорода распад эфира, по-видимому, также происхо-ит по цепному механизму. Цепи в этом случае короткие, и их обрыв мо-ет быть обусловлен взаимодействием с возникающими карбонильными оединениями, в частности с молекулами ацетона. Ньютон на основании эзультатов, полученных для относительно высоких доз, приходит к вы-оду о нецепном радикально-молекулярном механизме распада эфира.

Авторы приносят свою благодарность проф. Н. А. Бах за интерес и нимание к настоящей работе.

Выводы

1. Исследовано образование карбонильных соединений и спиртов при блучении рентгеновскими лучами диизопропилового эфира в отсутствие ислорода. Установлено, что начальный выход карбонильных соединений ильно зависит от присутствия в эфире примесей, в частности ацетона.
2. В присутствии кислорода при облучении диизопропилового эфира эзко возрастает выход карбонильных соединений и спиртов и появ-нются перекисные соединения и кислоты.
3. Высказано предположение, что как в присутствии, так и в отсутствие ислорода радиационно-химическое превращение эфира происходит по епному механизму.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

. A. S. Newton, J. Phys. Chem., 61, 1485, 1957.
. A. S. Newton, J. Phys. Chem., 61, 1490, 1957.
. G. R. Lappin, L. C. Clark, Analyt. Chem., 23, 541, 1951.
. С. А. Шукарев, С. Н. Андреев, И. А. Островская, Ж. аналит. химии, 9, 354, 1954.
. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, М.—Л., 1949, стр. 123.

THE RADIOLYSIS AND RADIATION OXIDATION OF DIISOPROPYL ETHER

V. V. Saraeva, B. Ya. Ladygin and *Nam Chan Sun (Moscow)*

Summary

The formation of carbonyl compounds and alcohols during the x-radiation of sopropyl ether in the absence of oxygen has been investigated. The initial yield of car-nyl compounds has been found to depend to a great extent upon the presence of impuri-s, in particular acetone, in the ether.

On irradiation of the ether in the presence of oxygen the yield of carbonyl compounds l alcohols greatly increases and peroxides and acids appear.

It has been suggested that conversion of the ether takes place by a chain mechanism h in the presence and absence of oxygen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗОТЕРМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ 1-1-ВАЛЕНТНЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

А. М. Сухотин и Е. М. Рыжков

Многие свойства растворов электролитов в растворителях с низко диэлектрической проницаемостью практически полностью определяютс ассоциацией ионов. Прежде всего, это относится к электропроводност растворов.

По электропроводности неводных растворов электролитов накопле обширный опытный материал. Проводимость растворов минеральных со лей изучалась главным образом в растворителях, имеющих сравнитель но высокую диэлектрическую проницаемость (от 12 до 80). Ценност этих работ для проблемы ассоциации ионов не очень велика, так как наи более интересные особенности влияния ассоциации на свойства раствор четко выступают лишь при исследовании растворов со значительно мен шей диэлектрической проницаемостью. Важные сведения о поведении та кого рода систем были получены в результате изучения растворов сол замещенных аммониевых оснований. Особое место занимает работа [1 посвященная измерению электропроводности растворов нитрата тетр изоамиламмония в смесях воды с диоксаном. Эта работа является еди ственным систематическим исследованием влияния диэлектрической пр ницаемости на электропроводность растворов в одном и том же смешанно растворителе в широком диапазоне диэлектрической проницаемости вплот до весьма низких ее значений.

Нашей задачей было систематическое изучение влияния диэлектр ческой проницаемости на свойства растворов простейших минеральны солей. Данные по электропроводности растворов йодистого натрия смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом уже были опу ликованы [2, 3, 4]. Ниже приведены результаты измерений проводимост вязкости и диэлектрической проницаемости растворов NaJ, LiCl, LiB LiJ и (изо-$C_5H_{11})_4NJ$ в смесях гексана с бутиловым спиртом.

Экспериментальная часть

Бутанол марки «чистый» дважды перегонялся над прокаленным поташом. Для р боты отбиралась средняя фракция с т. кип. 117,2—117,4°. Очистка гексана марки « стый» также производилась путем перегонки. Отбиралась фракция 68,5—68,7°. Ко роль чистоты жидкостей осуществлялся определением их плотности. Плотность очищ ных бутанола и гексана была равна соответственно 0,8057 *г/см*³ и 0,6547 *г/см*³ при 2

Очистка солей LiCl, LiBr, LiJ осуществлялась следующим образом. Соли ма «х. ч.» дважды перекристаллизовывались из воды и прокаливались в токе сухого азо содержавшего соответствующий галоидоводород. Перекристаллизованный йодист натрий сушился в сушильном шкафу. Следует отметить, что ввиду высокой гигрос пичности этих солей все операции с ними необходимо проводить в сухой камере. В честве осушителя для сухой камеры следует использовать фосфорный ангидрид.

Йодистый тетраизоамиламмоний дважды перекристаллизовывался из смеси пет лейного эфира и этилацетата, промывался гексаном и сушился под вакуумом. А лиз солей производился путем потенциометрического титрования раствором азот кислого серебра. Полученные соли не содержали влаги. Содержание основного к понента было не менее 99,5 вес. %. Приготовление смешанного растворителя и р творов солей производилось весовым путем в специально изготовленных смесител

Определение плотности и вязкости производилось обычными методами в водя термостате при 25,0 ± 0,01°.

Для определения диэлектрической проницаемости был использован измеритель емкости типа IIE-2, предназначенный для измерения емкости конденсаторов резонансным методом с точностью до 0,1 $\mu\mu$ F. Измерительная ячейка представляла собой два концентрических платиновых цилиндра, заключенных в стеклянный сосуд. Площадь каждого из электродов составляла 60 $см^2$, расстояние между ними было равно 0,5 мм. При помощи этой ячейки можно было с точностью до 0,2% измерять диэлектрическую проницаемость растворов, удельная электропроводность которых не превышала $5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} см^{-1}$. Для измерения диэлектрической проницаемости растворов, имевших проводимость от $5 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} см^{-1}$, применялась ячейка с плоскими параллельными электродами площадью 12 $см^2$, отстоявшими друг от друга на 3 мм. Точность измерений в этом случае не превышала 1%. Калибрирование ячеек производилось при помощи чистых жидкостей, значения диэлектрической проницаемости которых хорошо известны.

Измерения сопротивлений растворов с удельной электропроводностью в пределах от 10^{-2} до $10^{-7}\Omega^{-1} см^{-1}$ производились при помощи моста переменного тока. В диагональ моста включался усилитель и стрелочный индикатор баланса. Частота переменного тока была равна 1 кгц. Применялись измерительные ячейки, имевшие константы от $5 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-2} см^{-1}$. Электроды были изготовлены из платиновой или золотой жести.

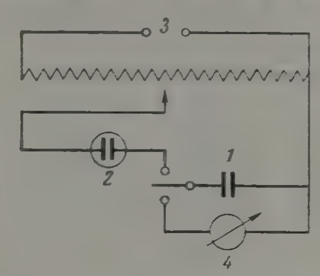


Рис. 1. Схема установки для измерения электропроводности при помощи баллистического гальванометра

Сопротивление растворов с удельной электропроводностью от 10^{-6} до $10^{-11}\Omega^{-1}см^{-1}$ измерялось на установке постоянного тока. Измерительная ячейка включалась последовательно с источником постоянного тока, напряжение которого можно было менять от 0,01 до 250V. Сила тока, протекавшего через ячейку, измерялась при помощи зеркального гальванометра типа М-21, имевшего чувствительность $1 \cdot 10^{-9}$ А/мм/м. Было обращено особое внимание на тщательную изоляцию и экранирование проводов. Чтобы избежать влияния поляризации электродов при измерениях проводимости растворов, имевших удельную проводимость, близкую к $10^{-6}\Omega^{-1}см^{-1}$, электроды ячеек (с константой $\sim 5 \cdot 10^{-1} см^{-1}$) слегка платинировались.

Изучение растворов с удельной электропроводностью $3 \cdot 10^{-14} < \varkappa < 10^{-11}\Omega^{-1} см^{-1}$ производилось на установке с баллистическим гальванометром, схема которой изображена на рис. 1. Эталонный конденсатор 1 типа МЕ-4 емкостью в 1 μF в течение определенного времени τ заряжался через измерительную ячейку 2 от источника постоянного тока 3. Накопленное конденсатором количество электричества измерялось путем разряда конденсатора через баллистический гальванометр 4 типа ГЗБ-47. Подаваемое напряжение измерялось от 3 до 250V. При сборке этой схемы необходимо исключить все источники утечек тока, особенно на участке между измерительной ячейкой и магазином емкостей.

Удельная электропроводность растворов рассчитывалась по формуле:

$$\varkappa = -\frac{2{,}303 k_{яч} C}{\tau} \lg \left(1 - \frac{k_{б.г}\alpha}{UC}\right),$$

где $k_{б.г}$ — чувствительность баллистического гальванометра, равная в нашем случае 10^{-8} кулон/см, α — максимальный отсчет по шкале баллистического гальванометра в сантиметрах, τ — время заряжения в секундах, C — емкость конденсатора в фарадах.

Все измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости растворов производились в воздушном термостате при $25{,}0 \pm 0{,}05°$.

При расчете удельной электропроводности растворов вводилась поправка на проводимость чистого растворителя.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты измерений диэлектрической проницаемости, плотности, вязкости и удельной электропроводности смесей этанола с гексаном. Табл. 2 содержит результаты измерений диэлектрической проницаемости и вязкости некоторых растворов. Данные по электропроводности приведены в табл. 3. Соответствующие графики уже приводились в наших прежних сообщениях [3, 4].

Сравнение данных по проводимости, полученных в этой работе, с соответствующими данными для растворов NaJ в смесях этанола с четырех-

Таблица 1

Диэлектрическая проницаемость D, плотность d, вязкость η и удельная электропроводность $\varkappa$ смесей бутанола с гексаном при 25°

$н\text{-}C_4H_9OH$ вес. %	D	d, г/см³	η, сп	$\varkappa$, Ω^{-1} см$^{-1}$
100,0	17,3	0,8057	2,77	$1{,}0\cdot10^{-7}$
85,0	13,7	0,769	—	—
70,0	10,1	0,753	1,18	$8\cdot10^{-8}$
40,0	4,77	0,7075	0,570	$1\cdot10^{-9}$
27,2	3,10	0,690	0,430	$7\cdot10^{-11}$
25,0	2,85	0,687	0,415	$4\cdot10^{-11}$
20,0	2,51	0,680	0,385	$5\cdot10^{-12}$
13,05	2,19	0,671	0,360	$1\cdot10^{-12}$
12,65	2,16	0,670	0,350	$7\cdot10^{-13}$
11,25	2,10	0,668	0,345	$3\cdot10^{-13}$
7,0	2,02	0,663	0,330	$5\cdot10^{-14}$
2,0	1,90	0,657	0,324	—
Гексан	1,83	0,6547	0,320	—

Таблица 2

Диэлектрическая проницаемость (D) и вязкость (η) растворов солей в смесях бутанола с гексаном при 25°

$c\cdot10^4$	D	$c\cdot10^4$	D	$c\cdot10^4$	D	$c\cdot10^4$	η
LiBr 25% $н\text{-}C_4H_9OH$		12,65% $н\text{-}C_4H_9OH$		$(изо\text{-}C_5H_{11})_4NJ$ 20% $н\text{-}C_4H_9OH$		LiBr 25% $н\text{-}C_4H_9OH$	
268	3,27	248	2,32	59,0	2,58	3230	1,13
142	3,10	243	2,315	17,6	2,53	2125	0,75
64,6	2,90	48,5	2,19	4,73	2,52	940	0,49
35,5	2,89	10,2	2,175	13,05% $н\text{-}C_4H_9OH$		555	0,45
20% $н\text{-}C_4H_9OH$		1,67	2,17	56,6	2,26	268	0,43
180	2,72	0,511	2,165	14,9	2,23	LiJ 25,0% $н\text{-}C_4H_9OH$	
127	2,63	11,25% $н\text{-}C_4H_9OH$		3,39	2,20	2160	0,74
64,1	2,59	98,6	2,16	0,98	2,19	1952	0,72
41,7	2,55	33,0	2,14	12,65% $н\text{-}C_4H_9OH$		1490	0,58
18,5	2,53	7,65	2,125	60,0	2,20	588	0,44
4,68	2,52	2,94	2,115	14,8	2,18	20% $н\text{-}C_4H_9OH$	
1,87	2,515			4,84	2,17	2900	0,89
				1,31	2,16	1790	0,61
						1257	0,52
						840	0,44

хлористым углеродом [2] и $(изо\text{-}C_5H_{11})_4NNO_3$ и NaJ в водно-диоксановы смесях [1, 2] показывает, что характер зависимости эквивалентно электропроводности солей от концентрации и от диэлектрической пр ницаемости растворителя во всех этих случаях одинаков. Сравнительн высокая растворимость солей лития позволила установить, что на из термах, круто поднимающихся после минимума, наблюдается максиму при концентрациях, близких к 0,1 M.

В тех случаях, когда диэлектрическая проницаемость растворител не превышает ~5, логарифм проводимости в области малых концентр ций представляет собой линейную функцию логарифма концентраци графически это может быть выражено прямой с наклоном, равным — 1/

ксаном при 25°

Таблица 3

LiJ	
…0% $н$-С…	
…10^4	
…4	
…4	
…6	
…0	
…3	
…1,6	
…8,2	
…6,0	
…0,0	
…6,51	
…2,61	
…2,14	
…5% $н$-С…	
…10^4	
…60	
…52	
…90	
…80	
…88	
…83	
…24	
…73	
…77,5	
…2,6	
…1,2	
…4,9	
…3,7	
…5,05	
…1,72	

315	1,92
85,4	1,3
63,9	1,31
20,6	1,76
19,2	1,43
5,60	2,95
3,84	3,43

27,2% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^3$
6190	81,5
4960	74,5
3690	30,0
2136	12,25
1205	10,6
1280	10,2
1220	9,63
840	9,00
550	8,75
478	8,60
334	7,95
268	9,00
143	9,60
101	11,1
100	12,3
97,6	13,2
52,7	14,4
33,2	20,8
28,0	22,9
15,8	25,9
9,37	41,5
9,15	40,5
8,47	36,5
4,96	42,6
2,50	75,0

20% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^4$
1275	11,2
1095	8,95
677	7,80
354	6,50
319	6,65
302	6,50
178	7,15
114	7,95
109	8,28
98,0	8,17
60,4	10,35
40,8	11,25
31,6	13,4
20,9	18,5
12,9	23,5
11,8	25,3
11,0	22,9
4,94	41,3
3,47	43,2

12,65% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^5$
1000	9,45
660	5,90
499	5,05
433	4,85
390	4,51
233	4,10
143	4,10
127	4,00
86,6	4,30
85,8	4,40
45,0	5,50
42,1	6,45

34,0	6,00
31,4	8,20
28,7	7,20
19,7	7,60
12,9	12,4
12,8	11,2
12,0	10,0
9,87	13,4
4,27	22,2
3,75	22,0
3,36	24,1

7% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^6$
137	3,20
109	3,00
55,0	3,10
17,2	6,85
11,3	8,65
5,75	12,8
4,68	12,3
2,38	20,6
1,55	36,0

$(изо\text{-}C_5H_{11})_4NJ$

100% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^4$	λ
125,3	4,19
56,2	5,48
49,3	5,88
28,6	7,06
20,5	7,93
7,41	10,5
6,88	10,2
2,77	12,7

2,48	12,6
1,13	14,4
1,08	14,9

25% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^2$
1940	9,95
836	4,66
832	4,70
246	1,94
177	1,70
47,3	1,42
44,0	1,47
16,6	1,93
15,4	1,81
3,99	3,06
2,89	3,50
0,88	5,80

20% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^3$
590	13,1
176	5,17
47,3	3,11
11,6	3,93
2,62	6,50

13,05% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^4$
566	34,3
150	15,1
33,9	6,31
9,81	5,22
2,95	6,78
1,10	10,0

12 65% $н$-C_4H_9OH	
$c \cdot 10^5$	$\lambda \cdot 10^4$
630	29,2
600	28,8
148	11,3
135	11,0
51,9	5,73
48,4	5,46
13,1	3,60
12,6	3,65
3,48	4,55
3,09	4,53
1,23	6,50

то свидетельствует о применимости в этой области концентраций закона разбавления Оствальда и дает возможность вычислить значения онстант диссоциации ионных пар [2—4].

Результаты такого расчета для изученных нами систем приведены в абл. 4. Там же приведены величины эквивалентной электропроводности ри бесконечном разведении λ_0, найденные при помощи правила Вальдена $\lambda_0\eta$=const) из данных по вязкости растворителей и значений λ_0 для чисого бутанола, найденных обычной экстраполяцией.

Таблица 4

роверка применимости уравнений Бьеррума [6] и А. М. Сухотина [7] для растворов солей в растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями, 25°

астворитель и электролит	D	λ_0	$K_д$	a, Å [6]	r_0, Å [7]
утанол + гексан	17,3	15,0	—	—	—
LiJ	2,85	100,2	$4{,}80\cdot10^{-12}$	6,95*	7,34*
	2,51	110,8	$1{,}17\cdot10^{-13}$	6,94	7,28
	2,16	118,0	$2{,}70\cdot10^{-16}$	6,73	7,02
	2,02	125,7	$1{,}44\cdot10^{-18}$	6,29	6,54
утанол + гексан	17,3	14,0	—	—	—
LiBr	4,77	68,0	$9{,}35\cdot10^{-9}$	5,59	5,95
	2,85	93,5	$2{,}25\cdot10^{-12}$	6,74	7,09
	2,51	100,7	$3{,}58\cdot10^{-14}$	6,65	6,98
	2,16	110,8	$6{,}90\cdot10^{-17}$	6,46	6,75
утанол + гексан	17,3	15,8	—	—	—
LiCl	10,1	37,1	$4{,}45\cdot10^{-6}$	3,49	3,74
	2,85	105,5	$8{,}50\cdot10^{-13}$	6,49	6,82
утанол + гексан	17,3	15,8	—	—	—
NaJ	4,77	76,8	$7{,}60\cdot10^{-9}$	5,52	5,88
	2,51	114,0	$5{,}20\cdot10^{-14}$	6,74	7,07
	2,16	126,0	$1{,}08\cdot10^{-16}$	6,55	6,84
	2,02	133,5	$4{,}50\cdot10^{-19}$	6,11	6,34
утанол + гексан	17,3	17,0	—	—	—
(изо-$C_5H_{11})_4NJ$	2,85	113,5	$2{,}75\cdot10^{-12}$	6,79	7,15
	2,51	122,2	$7{,}35\cdot10^{-14}$	6,82	7,17
	2,16	134,7	$2{,}90\cdot10^{-16}$	6,74	7,04
танол + CCl_4	13,6	50,2	$2{,}7\cdot10^{-4}$	3,80	3,98
NaJ	10,6	51,7	$6{,}6\cdot10^{-5}$	4,39	4,66
	7,2	54,4	$2{,}8\cdot10^{-6}$	5,16	5,52
	3,4	58,1	$2{,}3\cdot10^{-9}$	7,66	8,15
	3,0	58,8	$4{,}1\cdot10^{-10}$	8,07	8,55
	2,6	60,1	$4{,}6\cdot10^{-12}$	7,70	8,10
	2,4	60,8	$1{,}34\cdot10^{-13}$	7,33	7,70
	2,32	61,5	$5{,}5\cdot10^{-15}$	6,81	7,14

* Цифровые данные этих столбцов изменены автором при корректуре.

Фуосс и Краусс показали [5], что теория Бьеррума [6] может служить ля описания зависимости $K_д$ от диэлектрической проницаемости. Однао эта теория, как указывает сам Бьеррум, опирается на допущения, не меющие физического обоснования. Одним из нас [6] был предложен ноый путь теоретического вычисления констант диссоциации ионных пар растворах с различной диэлектрической проницаемостью, основанный а использовании закона Кулона и статистического выражения для контант равновесия. В этой же работе было показано, что новая теория довлетворительно описывает зависимость $K_д$ от диэлектрической проницаемости для растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях воды диоксаном.

Выражение для $K_д$ имеет следующий вид:

$$K_д = \frac{1000\,\varepsilon}{N_0}\left(\frac{n-1}{32\,\pi^3 a^7 DkT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon^2}{DakT}},$$

где ε — заряд электрона; n — константа, характеризующая борновско отталкивание ионов; a — межионное расстояние в ионной паре. Следу отметить, что в работе [7] в этой формуле была допущена ошибка вместо коэффициента 32 стояла цифра 3. Это привело к появлению си тематической ошибки при расчетах величины a [3, 7, 8]. Исправленны значения приведены в табл. 4.

С целью дальнейшей проверки теории были рассчитаны значения меж ионных расстояний в ионных парах по этому уравнению для систем изученных в настоящей и в предыдущей [2] работах. Полученны величины в табл. 4 сопоставлены с результатами вычислений п формуле Бьеррума. Обе теории дают близкие значения межионных рас стояний и достаточно хорошо описывают зависимость $K_д$ от D для все изученных солей.

В области сравнительно высокой диэлектрической проницаемости ($D >$ обе теории приводят к пониженным значениям межионных расстояни что показывает, по-видимому, границу их приложимости.

Следует отметить один важный вывод, который следует из примени мости электростатических теорий к растворам щелочно-галоидных соле В смешанных растворителях, подобных нашим, катионы как свободны так и входящие в состав ионных пар, безу ловно прочно сольватированы молекулам полярного компонента растворителя. В пр тивном случае невозможно было бы объя нить огромное различие в растворимост этих солей в таких растворителях, как бе зол ($D = 2{,}27$) и смесь, содержащая 93 гексана и 7% бутанола ($D = 2{,}02$).

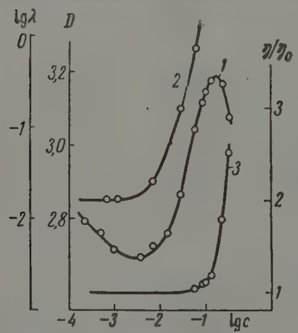


Рис. 2. Концентрационная зависимость: *1* — логарифма электропроводности; *2* — диэлектрической проницаемости и *3* — относительной вязкости η/η_0 растворов LiBr в смеси 25% бутанола + 75% гексана при 25°

Если бы процесс диссоциации ионны пар сопровождался значительным изменен ем энергии сольватации ионов, он не м бы быть описан простыми электростатиче кими теориями, не учитывающими сольв тацию. Следовательно, при диссоциации ио ных пар всех изученных нами солей в ра творителях с низкой диэлектрической пост янной не происходит заметного изменен энергии сольватации ионов.

Появление минимума на изотермах пр водимости можно объяснить уменьшени ионных коэффициентов активности с ростом концентрации [2, 3, 4, 9 В области крутого подъема на кривых $\lambda - c$ наряду с этим фа тором, по-видимому, сказывается еще один. Данные табл. 2 показ вают, что при этих концентрациях имеет место быстрое возрастан диэлектрической проницаемости растворов. Зависимость диэлектрическо проницаемости от концентрации бромистого лития представлена на рис. Рост диэлектрической проницаемости с концентрацией соли не вызыва удивления, если вспомнить, что соль в растворе существует главн образом в виде ионных пар, обладающих, как известно, очень высоки дипольным моментом.

Увеличение диэлектрической проницаемости, так же как и уменьш ние ионных коэффициентов активности, должно приводить к быстром повышению степени диссоциации ионных пар, а следовательно, и электр проводности, что и наблюдается на опыте.

Следует подчеркнуть, что в области минимума влияние увеличения иэлектрической проницаемости на электропроводность несущественно.

Максимум в области крепких растворов объясняется повышением язкости (см. табл. 2 и рис. 2). После внесения поправки на вязкость на изменение подвижности ионов максимум исчезает, однако на его мес- на изотермах сохраняется резкий перегиб, который, по-видимому, зляется такой же характерной особенностью кривых $\lambda - c$ для систем малой диэлектрической проницаемостью, как и минимум.

Выводы

1. Измерена эквивалентная электропроводность растворов NaJ, LiJ, Br, LiCl и (изо-$C_5H_{11})_4NJ$ в смесях бутанола с гексаном, в области зна- ний диэлектрической проницаемости от 2,02 до 17,3.

2. Показано, что максимумы на изотермах проводимости определяются зрастанием вязкости, а резкий подъем после минимума связан не толь- с уменьшением ионных коэффициентов активности, но и с увеличением иэлектрической проницаемости растворов с ростом концентрации соли.

3. Вычислены значения констант диссоциации ионных пар в изучен- ых системах и показано, что теоретические уравнения Бьеррума [6] А. М. Сухотина [7] удовлетворительно описывают зависимости $K_д$ от иэлектрической проницаемости растворителя.

Поступила
14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, **33**, 1602, 1739, 1959.
А. М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, 1959.
А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **33**, 2405, 1959.
R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1019, 1933.
N. Bjerrum, Kgl. danske vid. selskab. Math.-fys. medd., 7, 3, 1926.
А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **31**, 792, 1957.
Е. М. Рыжков, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **33**, 2414, 1959.
А. М. Сухотин, Исследование по энергетике неводных растворов щелочно-галоидных солей, Диссертация, Ленинград, 1952.

THE CHARACTERISTIC FEATURES OF THE ELECTROCONDUCTIVITY ISOTHERMS OF 1-1 VALENCY SALTS IN SOLUTIONS OF LOW DIELECTRIC CONSTANT.

A. M. Sukhotin **and** ***E. M. Ryzhkov*** *(Leningrad)*

Summary

The equivalent electroconductivities of NaJ, LiJ, LiBr, LiCl and (iso - $C_5H_{11})_4NJ$ butanol-hexane solutions have been measured for dielectric constants ranging from 2 to 17.3. It has been shown that the maximum on the electroconductivity isotherms lue to growth in viscosity and the sharp rise in the isotherms following the minimum ssociated not only with decrease in value of the ionic activity coefficients but also with rease in the dielectric constant as the concentration of the salt is increased.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В СЖАТЫХ ГАЗАХ

Д. С. Циклис, Л. И. Шендерей и А. Н. Кофман

Исследования растворимости чистого ацетальдегида и ацетальдеги из его водного раствора в сжатом метане, проведенные ранее [1, 2], пока зали, что экспериментальные данные хорошо передаются уравнени И. Р. Кричевского и Н. Е. Хазановой [3], предназначенным его автора для вычисления растворимости полярных жидкостей в неполярных газа Определив графическим путем коэффициенты этого уравнения по данны о растворимости полярной жидкости в каком-либо газе, можно далее ра считать растворимости этой же жидкости в других сжатых газах.

С целью проверить возможность применения указанного уравнени для расчетов растворимости ацетальдегида в различных сжатых газа и была поставлена настоящая работа, в которой мы исследовали раств римость ацетальдегида в водороде и азоте.

Экспериментальная часть

Методика. Растворимость ацетальдегида в сжатых газах и газ в ацетальдегиде при температурах от 0 до 60° и давлениях до 200 *am* была определена на установке, описанной ранее [4]. Методика анали фаз, примененная нами, также была описана [5].

Нами были исследованы фазовые равновесия в системах ацетальдегид— водород и ацетальдегид — азот при давлениях до 200 *атм* и 1, 20, 40 60° и фазовые равновесия в системе ацетальдегид — вода —азот и аце альдегид — вода — водород при 1, 25 и 50° и давлениях до 200 *ат*

Водные растворы содержали 43,5 вес. % ацетальдегида. Азот и водор очищали от кислорода медно-аммиачным раствором, после чего сжимали сжатый газ пропускали через систему очистки от влаги и масла. Ацетал дегид был марки «чистый».

Полученные данные представлены на рис. 1—7.

Обработка экспериментальных данных

Для обработки полученных нами данных по растворимости водоро и азота в ацетальдегиде под давлением мы применили уравнен И. Р. Кричевского и Я. С. Казарновского [3].

Нанеся на график значения $\lg (\overset{\circ}{f_2}N_2'/N_2'')$ против $(p - \overset{\circ}{p_1})$, мы уб дились, что точки удовлетворительно легли на прямые линии; отрез отсекаемые на оси ординат, дают значения коэффициентов Ген $K(p^\circ, T)$, а из тангенса угла наклона прямой нетрудно вычислить $\overline{v}_2^*$ кажущийся парциальный мольный объем (табл. 1).

Таблица 1

Значения коэффициентов Генри $K(p^\circ, T)$ и $\overline{v}_2^*$ системы ацетальдегид — водор

°C	K, ат/мольная доля	$\overline{v}_2^*$, см³/моль	°C	K, ат/мольная доля	$\overline{v}_2^*$, см³/моль
1	5880	20	40	3600	27
20	4660	21	60	2950	40

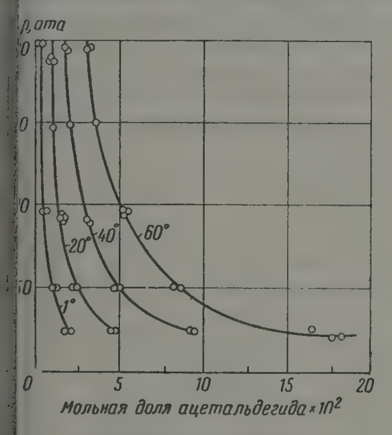
Температурная зависимость коэффициента Генри дается следующим равнением:

$$\lg K = 2{,}092 + \frac{460}{T}.$$

Отсюда нетрудно вычислить теплоту растворения водорода в ацеталь-гиде:

$$\Delta H = +\,2100 \textit{ кал/моль}.$$

Полученные нами для системы ацетальдегид — азот эксперименталь-ые данные были обработаны таким же образом, как для водорода.



ис. 1. Растворимость ацетальдегида в сжатом водороде

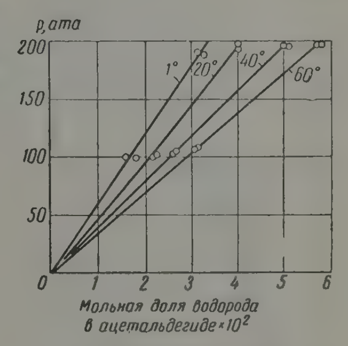
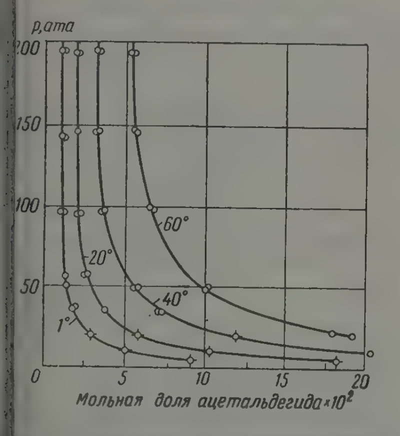


Рис. 2. Растворимость водорода в ацетальдегиде



ис. 3. Растворимость ацетальдегида в сжатом азоте

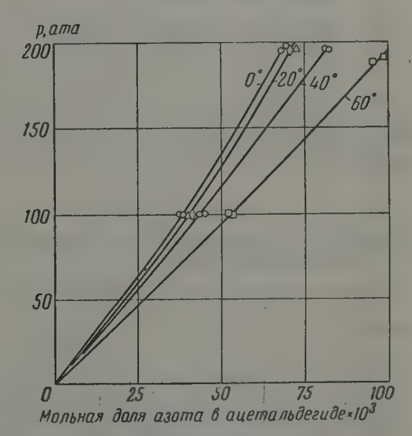


Рис. 4. Растворимость азота в ацетальдегиде

В табл. 2 приведены рассчитанные нами значения коэффициентов енри и кажущегося парциального мольного объема азота в растворе ацетальдегиде.

На рис. 8 отложены результаты расчета по уравнению Кричевского — азановой для систем ацетальдегид — метан, ацетальдегид — водород, цетальдегид — азот и ацетальдегид — вода — метан.

Таблица 2

Коэффициент Генри $K(p, °T)$ и $\bar{v}_2^*$ азота

t, °C	1	20	40	60
$K(p, °T)$	2710	2450	2150	1630
$\bar{v}_2^*$	—3	0	11	27

Из рисунка видно, что точки для систем ацетальдегид — водоро ацетальдегид — азот и ацетальдегид — метан [1] укладываются на одн прямую с отклонением в предела 10—15%, как это предусмотрено автор ми уравнения. Несколько хуже ложа ся точки системы ацетальдегид — вода метан [2].

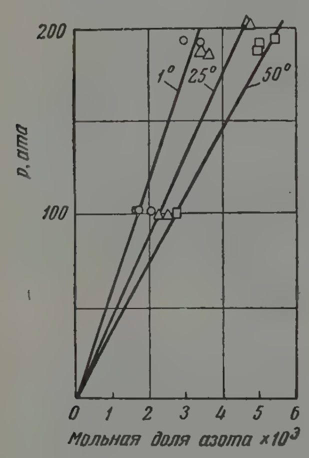


Рис. 5. Растворимость азота в водном растворе ацетальдегида

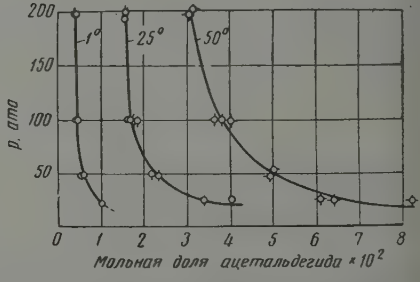


Рис. 6. Растворимость ацетальдегида из водного раствора в сжатом азоте

Значение члена $N\mu^2/a$, вычисленное по угловому коэффициенту накл на прямой, равно $7{,}6 \cdot 10^{11}$ эрг. Эта величина и должна служить для п строения расчетного графика.

Таблица 3

Растворимость ацетальдегида в сжатом водороде, *г/л* сжатого газа

p, ата	1°	20°	40°	60°
10	0,90	2,20	4,10	—
20	0,92	2,20	4,20	—
50	1,02	2,32	4,40	7,31
100	1,17	2,64	4,85	8,00
150	1,34	2,95	5,29	8,69
200	1,51	3,30	5,74	9,36

Таблица 4

Растворимость ацетальдегида в сжат азоте, *г/л* сжатого газа

p, ата	1°	20°	40°	60°
10	1,06	2,03	3,96	7,[illegible]
20	1,14	2,20	4,20	7,[illegible]
50	1,47	2,84	5,06	8,[illegible]
100	2,35	4,20	6,63	11,[illegible]
150	3,46	5,72	8,73	13,[illegible]
200	4,52	7,40	11,36	17,[illegible]

В табл. 3 приведены интерполированные на равные давления данн по растворимости ацетальдегида в сжатом азоте, а в табл. 4 в сжатом дороде.

Полуэмпирическое уравнение И. Р. Кричевского и Н. Е. Хазанов было проверено ранее на ряде систем [3], причем оказалось, что о удовлетворительно передает растворимость воды в сжатых двуокиси уг

ода, воздухе, азоте, водороде и азотоводородной смеси, растворимость этанола в азоте, метане и двуокиси углерода.

Проведенные нами работы показали, что это уравнение удовлетворительно передает также растворимость ацетальдегида из его водного рас-

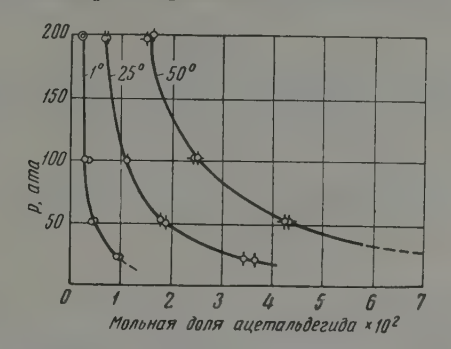


Рис. 7. Растворимость ацетальдегида из водного раствора в сжатом водороде

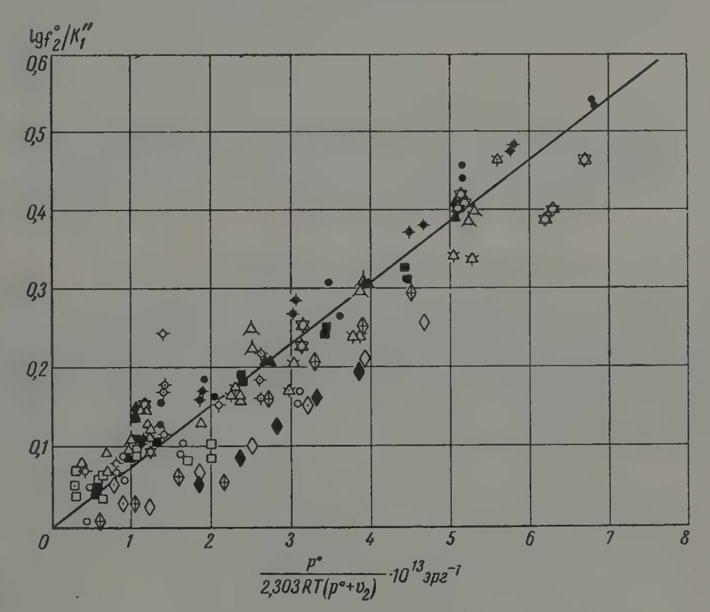


Рис. 8. Растворимость ацетальдегида в сжатых газах

Система ацетальдегид—водород—светлый кружок, кружок с крестом, треугольник и квадрат; система ацетальдегид—азот—темный кружок, кружок с крестом, треугольник и квадрат; система ацетальдегид—метан — шестиугольная звезда, треугольник с усами, квадрат с крестом; система ацетальдегид — вода—метан — ромбы: светлый, с крестом и черный

ора в метане и позволяет в дальнейшем рассчитывать с точностью, достаточной для технологических расчетов, растворимость ацетальдегида сжатых газах и их смесях *.

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за помощь в работе.

* За исключением тех случаев, когда ацетальдегид образует с сжатым газом (как, пример, с CO_2) концентрированные растворы.

Выводы

1. Исследованы фазовые равновесия в системах ацетальдегид — аз и ацетальдегид — водород при давлениях до 200 *атм* и температурах 20, 40 и 60°С, ацетальдегид—вода — азот и ацетальдегид — вода— вод род при давлениях по 200 *атм* и температурах 1, 25 и 50°.

2. Показано, что растворимость ацетальдегида в сжатых азоте и в дороде хорошо передается уравнением Кричевского — Хазановой д вычисления растворимости полярных жидкостей в неполярных газа причем коэффициенты уравнения те же, что и для ранее исследованн нами систем ацетальдегид — метан и ацетальдегид — вода — метан.

3. Показано, что растворимость азота и водорода в ацетальдеги хорошо передается уравнением Кричевского и Казарновского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис и Я. Д. Шварц. Ж. физ. химии, 31, 2302, 1957.
2. Д. С. Циклис, Ж. физ. химии, 32, 1367, 1958.
3. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких дав ниях, Госхимиздат, 1946.
4. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Тр. ГИАП, 5, 54, 1956.
5. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Ж. физ. химии, 31, 100, 1957.

THE SOLUBILITY OF ACETALDEHYDE IN COMPRESSED GASES

D. S. Tsiklis, L. I. Shenderei **and** ***A. N. Kofman (Moscow)***

Summary

Phase equilibria in the systems acetaldehyde—nitrogen, acetaldehyde—hydrogen, ac aldehyde — nitrogen — water and acetaldehyde — hydrogen — water have b investigated at pressures up to 200 at. and temperatures from 1 to 60° C.

It has been shown that the solubility of acetaldehyde in compressed gases is w described by the Krichevskii—Khazanova equation with the same coefficients as th for the systems acetaldehyde — methane and acetaldehyde — water — methane pre ously studied by the authors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

I. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА H_2O_2

Н. И. Кобозев, И. А. Семиохин и В. Г. Синдюков

Из известных в настоящее время способов получения перекиси водо-рода [1] прямой синтез из элементов в тихом электрическом разряде имеет ледующие преимущества:

1. Позволяет непосредственно получать перекись водорода высокой онцентрации.

2. Дает возможность синтезировать продукт, лишенный примесей, онижающих его стабильность.

3. Кроме того, способ обладает и другими преимуществами: доступ-ость и дешевизна сырья (вода), небольшая затрата рабочей силы, просто-а и возможность автоматизации процесса.

Все это побудило нас обратить внимание на этот способ и провести одробное изучение влияния различных параметров на процесс получения ерекиси водорода в тихом электрическом разряде *.

Экспериментальная часть

В л и я н и е т е м п е р а т у р ы. О влиянии температуры на синтез перекиси одорода в тихом электрическом разряде впервые упоминается в работе Фишера и инге [8], пропускавших через разряд нагретую до 130°С смесь водяных паров (95,3%) кислородом (4,7%). Нагревание применялось ими для предотвращения конденсации оды на стенках разрядных трубок и происходившего по этой причине нарушения изо-яции.

Фишер и Вольф [9] нашли, что образующаяся перекись водорода легко разлагает-я до воды и кислорода, что делает необходимым ее вывод из зоны реакции, например, утем конденсации. Понижение температуры реактора от комнатной до —80° С способ-твовало десятикратному увеличению выхода перекиси водорода.

Трудная конденсируемость перекиси водорода, о которой еще упоминали Шонбейн 0], Энглер и Нассе [11], побудила Вольфа [12] снизить рабочую температуру реакто-а до —80° С, когда при оптимальных условиях выход достигал 99,9% от пропущен-ого кислорода. Дальнейшее понижение температуры до —180° С вызывало уменьше-ие выхода до 54%. Это объяснялось тем, что вследствие конденсации озона на стен-ах трубки из зоны реакции уводился кислород, необходимый для образования пере-иси водорода.

Ноак и Ницшке [13] запатентовали способ получения перекиси водорода при той мпературе, при которой она не могла бы конденсироваться на стенках реактора.

Из канадского патента 344104 [14] вытекает, что целесообразно получать перекись одорода при 15—17° С.

Наконец, как сообщает Гольден [15], в сороковых годах компанией «Elektroche-ische Werke» было освоено производство 10%-ного раствора перекиси водорода из лементов и водяных паров при нагревании газовой смеси до 160° С.

Противоречивость литературных и патентных данных не позволяет однозначно удить об условиях проведения процесса получения перекиси водорода. Поэтому пер-ой задачей нашей работы явилось выяснение влияния температуры на электросинтез ерекиси водорода.

---

* Данные настоящей и последующих статей по физико-химическому исследова-ию электросинтеза перекиси водорода являются результатом работ, проведенных в ГУ в 1947—1950 гг. [2—7].

Для изучения условий электросинтеза была создана лабораторн установка (рис. 1), главной частью которой является реактор *1*, состо щий из двух коаксиально спаянных стеклянных цилиндров. Трети внутренний цилиндр *2* соединялся на шлифе с меньшим из впаянны Пространство между наружным и средним спаянными цилиндрами запо нялось электролитом, допускавшим его охлаждение твердой углекисл той. Подобным же способом производилось охлаждение внутренне электрода. Основные размеры реактора: активная высота реактора 35 *с* толщина барьера 1 *мм*; средняя величина газового зазора 3 *мм*; объ реактора около 200 *см*³; рабочая площадь реактора 700 *см*².

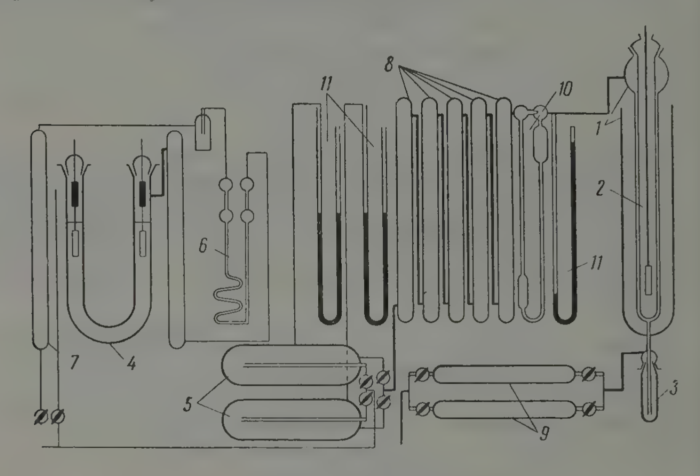


Рис. 1. Схема лабораторной установки

К реактору присоединялся приемник *3*, в котором конденсировали продукты реакции. Исходные вещества — водород и кислород — пол чались в электролизерах *4*. Между электролизерами и реактором бы установлены два буфера *5*. По пути до буферов газы подвергали очистке от токсических для синтеза перекиси водорода веществ (мышья сера и другие) и осушке. Очистка осуществлялась в промывалках *6* с плю битом натрия, осушка — в колонках *7* и *8*, наполненных хлорист кальцием, силикагелем и фосфорным ангидридом.

Состав исходной газовой смеси, отобранной при помощи пипеток определялся в газоанализаторе системы ВТИ. Для опытов обычно гот вилась смесь из 97—96% водорода и 3—4% кислорода, которая, соглас литературным данным [12, 16], является наиболее благоприятной д проведения электросинтеза перекиси водорода.

Питание реактора производилось переменным током 50 *пер/сек* однофазного трансформатора мощностью в 600 *вт*. В цепи высокого н пряжения ток измерялся универсальным прибором типа мультицет, н пряжение — электростатическим киловольтметром на 10 kV. До заж гания разряда по реометру *10* устанавливалась скорость протока газов смеси, по манометру *11* — давление, по термометру — температура в реа торе. Температура приемника во всех опытах колебалась от —70 —75° С. В первой серии опытов изменялась только температура реактор

Перекись водорода, сконденсированная на стенках реактора, смыв лась дистиллированной водой и подвергалась количественному опр делению. Вымороженная в приемнике перекись водорода взвешивала в бюксе и растворялась в мерной колбе с последующим титрованием раствором перманганата калия для определения концентрации получи

...ейся перекиси водорода. В табл. 1 приведены результаты опытов, про...еденных при температурах от —35 до 62° С. Давление во всех опытах ...авнялось 500 *мм* рт. ст., скорость протока газовой смеси равнялась ...7—3,8 *л/час*. Продолжительность каждого опыта равнялась 2 час.

Материальный баланс процесса определялся двумя реакциями в разряде:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O.$$

...роме того, образование воды могло протекать и по реакции:

$$H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2O_2,$$

...оторая не влияла на материальный баланс процесса. Из этой системы уравнений вид...о, что если реакция проводится при постоянном давлении, то происходит уменьшение ...бъема газа.

Обозначим: $[O_2]_0$ — доля кислорода в исходной газовой смеси; $[O_2]$ — доля кис...орода в конечной газовой смеси; α — доля исходного кислорода, израсходованного ...а образование H_2O_2; Δ — доля исходного кислорода, израсходованного на образова...ие H_2O_2 и H_2O или общее потребление кислорода; $\gamma = \alpha/\Delta$ — полезное потребле...ие кислорода.

Эта система обозначений аналогична разработанной ранее [17] для крекинга ме...ана до ацетилена. Тогда, если через реактор пропустить один объем смеси, то в конеч...ой газовой смеси получим водород:

$$\{1 - [O_2]_0\} - \{\alpha [O_2]_0 + 2(\Delta - \alpha)[O_2]_0\} = 1 - [O_2]_0 (1 - \alpha + 2\Delta). \qquad (1)$$

...бъем кислорода в конечной газовой смеси

$$[O_2]_0 - \Delta [O_2]_0 = [O_2]_0 (1 - \Delta). \qquad (2)$$

...бщий объем конечной смеси

$$1 - [O_2]_0 + \alpha [O_2]_0 - 2\Delta [O_2]_0 + [O_2]_0 - \Delta [O_2] = 1 - [O_2]_0 (3\Delta - \alpha). \qquad (3)$$

...Сжатие» при электросинтезе будет равно

$$\mu = 1 - [O_2]_0 (3\Delta - \alpha), \qquad (4)$$

... доля кислорода в конечной газовой смеси, пересчитанная на первоначальный объ...м, — так называемая приведенная доля — будет равна

$$[O_2]_{\text{пр}} = [O_2]\,\mu = [O_2]\{1 - [O_2]_0 (3\Delta - \alpha)\}. \qquad (5)$$

...бщее потребление кислорода в долях

$$\Delta = \frac{[O_2]_0 - [O_2]_{\text{пр}}}{[O_2]_0} = 1 - \frac{[O_2]_{\text{пр}}}{[O_2]_0}; \qquad (6)$$

...тсюда

$$[O_2]_{\text{пр}} = [O_2]_0 (1 - \Delta). \qquad (7)$$

...одставив в уравнение (7) значение $[O_2]_{\text{пр}}$ из уравнения (5), получим

$$[O_2]\{1 - (3\Delta - \alpha)[O_2]_0\} = [O_2]_0 (1 - \Delta)$$

...ли

$$[O_2] - 3\Delta [O_2][O_2]_0 + \alpha [O_2][O_2]_0 = [O_2]_0 - \Delta [O_2]_0,$$

... е.

$$\Delta \{3[O_2] - 1\}[O_2]_0 = [O_2](1 + \alpha [O_2]_0) - [O_2]_0;$$

...тсюда

$$\Delta = \frac{[O_2]_0 - [O_2](1 + \alpha [O_2])}{[O_2] - 3[O_2][O_2]_0} = \frac{1 - \alpha [O_2] - [O_2]/[O_2]}{1 - 3[O_2]}. \qquad (8)$$

...В опытах, в которых ввиду малой мощности и малой продолжительности получались ...оличества перекиси водорода, недостаточные для определения ее концентрации ве...совым путем, последняя вычислялась на основе данных газового и объемного ана...лиза:

$$c_{H_2O_2} = \frac{\alpha\, 34}{\alpha\, 34 + (\Delta - \alpha)\, 36} = \frac{34\alpha}{36\Delta - 2\alpha}, \qquad (9)$$

...а α по уравнению

$$\alpha = \frac{22{,}4g}{34V\,[O_2]_0}, \qquad (10)$$

где g — количество перекиси водорода (в граммах), образовавшейся в результа опыта и определенное титрованием, V — объем пропущенной газовой смеси (в ли рах), приведенный к нормальным условиям.

Общее количество раствора перекиси водорода (в граммах) вычислялось по ура нению:

$$G = \frac{g}{c_{H_2O_2}} = (36\Delta - 2\alpha)\frac{V[O_2]_0}{22,4}. \quad (1$$

Энергетический выход перекиси водорода (в *г/квт-ч*):

$$A = \frac{g}{U}, \quad (1$$

где U — энергия (в киловатт-часах), потребленная во время опыта.

Опыты на лабораторной установке, в которых концентрация перекиси водород могла быть определена весовым способом, рассчитывались другим путем. Так, общ потребление кислорода вычислялось из уравнения (9):

$$\Delta = \frac{\alpha(34 + 2c_{H_2O_2})}{36c_{H_2O_2}}. \quad (1$$

Зная α и Δ, можно вычислить $[O_2]$ из (2) и (3) или (5) и (7):

$$[O_2] = \frac{[O_2]_0(1 - \Delta)}{1 - [O_2]_0(3\Delta - \alpha)}, \quad (1$$

и сравнить полученную величину с опытной. Их сходимость являлась хорошим кон ролем результатов опытов.

Опыты, проведенные на укрупненной установке и на установке с реактором пов шенного давления *, показали, что при больших скоростях пропускания газовой см си перекись водорода улавливается в приемнике не полностью. Часть образовавшей перекиси водорода проскакивает через приемник и обнаруживается в газовой пипетк расположенной на значительном расстоянии (до 2—3 *м*) от приемника. Вследствие эт го количество перекиси водорода, определенное весовым способом из приемника, б ло всегда меньше полного количества образующейся перекиси водорода. Поэтому ра четы выхода перекиси водорода и общего потребления кислорода, а соответственно расходов энергии на весовую единицу продукта, в этих опытах производились нам на основе газового анализа и весового определения концентрации перекиси водород следующим путем: из (5), (7) и (13)

$$[O_2]_0 - \Delta[O_2]_0 = [O_2] - 3\Delta[O_2][O_2]_0 + \alpha[O_2][O_2]_0 =$$
$$= [O_2] - \Delta[O_2][O_2]_0\left\{3 - \frac{36c_{H_2O_2}}{34 + 2c_{H_2O_2}}\right\} =$$
$$= [O_2] - \Delta[O_2][O_2]_0\left\{\frac{51 - 15c_{H_2O_2}}{17 + c_{H_2O_2}}\right\};$$

отсюда

$$\Delta[O_2]\{17 + c_{H_2O_2} - [O_2](51 - 15c_{H_2O_2})\} = (17 + c_{H_2O_2})([O_2]_0 - [O_2])$$

или

$$\Delta = \frac{(17 + c_{H_2O_2})([O_2]_0 - [O_2])}{[O_2]_0\{17 + c_{H_2O_2} - [O_2](51 - 15c_{H_2O_2})\}}, \quad (1$$

а

$$\alpha = \frac{18c_{H_2O_2}([O_2]_0 - [O_2])}{[O_2]_0\{17 + c_{H_2O_2} - [O_2](51 - 15c_{H_2O_2})\}}. \quad (1$$

Расход электроэнергии на весовую единицу образующейся перекиси водорода (в ра чете на 1 *кг* 100% — H_2O_2) вычислялся по уравнению:

$$B = \frac{U}{g} = \frac{22,4U}{34\alpha V[O_2]_0} = 0,659\frac{U}{V}\frac{1}{\alpha[O_2]_0}\ \text{квт-ч/кг}. \quad (1$$

* Результаты этих опытов будут приведены в следующих статьях.

Расход энергии на килограмм образующегося продукта ($H_2O_2 + H_2O$) рассчитывался из (11) и (17) уравнений:

$$\beta = \frac{U}{G} = \frac{Uc_{H_2O_2}}{g} = Bc_{H_2O_2} \quad \text{квт-ч/кг} \tag{18}$$

или из (9) и (11):

$$\beta = \frac{34\alpha U}{(36\Delta - 2\alpha)\, g} = \frac{11{,}2U/V}{(18\Delta - \alpha)\,[O_2]_0} \text{ квт-ч/кг.} \tag{19}$$

Полученные результаты показывают (рис. 2, 3), что при малой мощности разряда в реакторе выход и концентрация перекиси водорода сильно падают с увеличением температуры реактора выше 10° С. Так как перепад температуры на стенках реактора пропорционален мощности разряда,

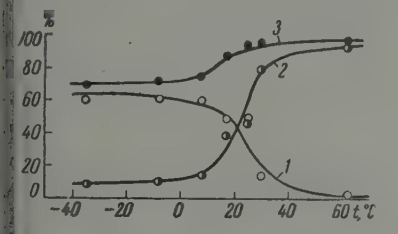


Рис. 2. Зависимость потребления кислорода от температуры реактора: *1*—на H_2O_2; *2* — на H_2O; *3*—на (H_2O_2+H_2O)

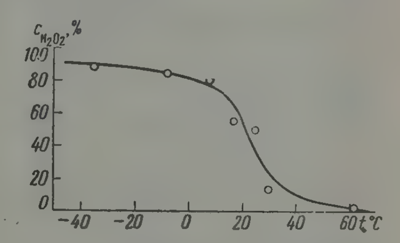


Рис. 3. Зависимость концентрации перекиси водорода от температуры реактора

то при малых мощностях (как это было в наших опытах) можно считать температуру стенок реактора практически равной температуре охлаждающей смеси. Поэтому, говоря о температуре реактора, мы имеем в виду температуру охлаждающей смеси, наполняющей оба электрода реактора.

Из табл. 1 видно, что выход перекиси водорода падает от 60,5 до 59,4% при повышении температуры от —35 до 8° С и от 59,4 до 1,3% при повышении температуры от 8 до 62° С. Следовательно, достаточно высокие

Таблица 1

Мощность реактора равнялась 10,3 *вт*

Состав исходной смеси: $[H_2]_0 \approx 96{,}5\%$ и $[O_2]_0 \approx 3{,}5\%$

Температура, °С	Выход к пропущ. O_2, %		Вес. % $c_{H_2O_2}$	Энергет. выход *г/квт-ч* H_2O_2	Вычисленные *k*
	H_2O_2	H_2O			
—35	60,5	8,5	87,1	10,6	0,422
—8	60,5	10,8	84,1	11,0	0,455
+8	59,4	13,7	80,4	9,7	—
+17	48,8	37,9	54,9	9,0	0,735
+25	47,5	46,2	49,3	9,7	—
+30	12,7	79,6	13,1	2,5	—
+62	1,3	92,3	1,3	0,23	0,925

выходы (59%) получались нами при положительных температурах (8° С), в то время как Вольфом [12] даже при —20° С получались значительно меньшие выходы, равные всего 30—35% от пропущенного кислорода. При повышении температуры наблюдалось дальнейшее снижение выхода перекиси водорода.

На основе опытных данных нами по первому порядку были рассчитан константы скорости общего потребления кислорода для различных тем ператур, которые, как будет показано в следующих статьях, для цельно стеклянных реакторов равны константам скорости образования перекис водорода. Значения констант приведены в последнем столбце табл. 1 Рассчитанная из этих значений энергия активации оказалась равно 1200 *кал/моль*, а средний температурный коэффициент скорости образо вания перекиси водорода — равным 1,09. Найденная величина темпера турного коэффициента хорошо согласуется с величиной температурного

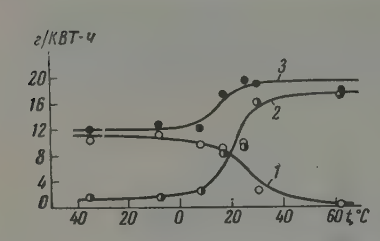


Рис. 4. Зависимость энергетических выходов от температуры реактора: *1*—H_2O_2; *2*—H_2O; *3* — (H_2O_2+ H_2O)

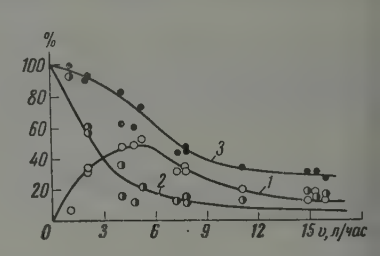


Рис. 5. Влияние скорости протока газовой смеси на выход: *1* — H_2O_2; *2* — H_2O; *3* — (H_2O_2 + H_2O)

коэффициента, определенной Маршаллом [18] для фотохимической реакци образования перекиси водорода из элементов в присутствии ртутных па ров (λ = 2536,7 Å) и равной 1,04. Такое низкое значение температурног коэффициента указывает на то, что переход системы через энергетически барьер практически не зависит от температуры. Аналогия действия элек трического разряда и ультрафиолетового излучения (в присутстви ртутных паров как сенсибилизаторов) на химические реакции наблюда лись ранее Н. И. Кобозевым и его сотрудниками [19—21]. В нашем слу чае можно также допустить, что основная часть энергии активации полу чается в результате ударов второго рода. Кривая на рис. 3 показывает что при малой мощности в реакторе концентрация образующейся пере киси водорода сильно понижается при переходе от отрицательных к по ложительным температурам. Поскольку скорость образования перекис водорода практически не зависит от температуры, резкое снижение кон центрации может быть объяснено только увеличением скорости разложени перекиси водорода с температурой. Зависимость концентрации перекис водорода от температуры реактора ранее в литературе не приводилас

В литературе также отсутствуют данные по определению энергетич ского выхода перекиси водорода для широкого интервала температу Между тем, как показали наши опыты, энергетический выход перекис водорода для широкого интервала температур меняется аналогичн материальному выходу перекиси водорода. При этом под выходо перекиси водорода мы понимаем долю исходного кислорода, пошедше на образование перекиси водорода. В приведенной нами ранее схеме с обозначался через α или $\alpha \cdot 100\%$.

Под энергетическим выходом мы всегда будем понимать число граммо перекиси водорода (в расчете на 100%-ную концентрацию), образова шейся на один киловатт-час подводимой энергии.

Мощность разряда рассчитывалась нами путем умножения воль амперной мощности на коэффициент мощности. Этот коэффициент силь зависит от частоты питающего реактор тока и от конструкции реактор Согласно измерениям Е. Н. Пицхелаури [22] для цельностеклянны реакторов при частоте питающего тока в 50—60 *пер/сек* коэффицие

мощности равен 0,25—0,30. Нами для расчета энергетических выходов коэффициент мощности принимался равным 0,3.

Кривые, показывающие зависимость энергетического выхода перекиси водорода и воды от температуры в реакторе, представлены на рис. 4. Верхняя кривая изображает зависимость суммарного энергетического выхода образующихся продуктов ($H_2O_2 + H_2O$) от температуры реактора.

Влияние скорости протока газовой смеси. Влияние скорости протока газовой смеси на электросинтез перекиси водорода изучалось нами на той же установке. При этом, на основе опытных данных была выбрана рабочая температура в 8—10° С, при которой ранее получались достаточно высокие выходы перекиси водорода. Температура реактора поддерживалась постоянной во избежание ее влияния на выходы и концентрацию образующейся перекиси водорода. Остальные условия те же, что в первой серии опытов.

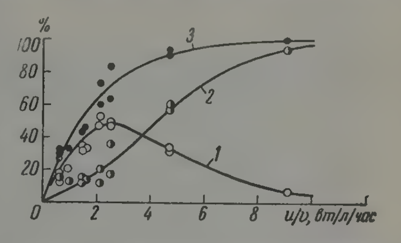


Рис. 6. Влияние удельной энергии на выход: 1 — H_2O_2; 2 — H_2O; 3 — ($H_2O_2 + H_2O$)

В табл. 2 приведена связь между показателями процесса и скоростью протока газовой смеси. Как видно из табл. 2 и из рис. 5, при уменьшении скорости протока газовой смеси общее потребление кислорода в реакцию возрастает от 30 до 100%, выход воды от 10—15 до 93,5%. Потребление кислорода на образование перекиси водорода проходит через максимум и составляет 50% от пропущенного кислорода при скорости в 4—5 *л/час*. Чтобы сравнить результаты этих опытов с получающимися в других реакторах с отличной мощностью, определим зависимость показателей процесса от величины удельной энергии U/V *, весьма удобной для сравнения

Таблица 2

Продолж. опыта, час	Скор. протока газов смеси, *л/час*	Удельн. энергия, *вт/л/час*	Выход к пропущенному O_2, %		Весовая концентр., % H_2O_2	Энергетич. выход, *г/квт-ч* H_2O_2
			H_2O_2	H_2O		
1	15,4	0,67	17,8	14,3	53,9	13,3
1	16,0	0,68	12,6	15,0	44,0	11,0
1	14,9	0,69	11,7	18,8	37,0	10,0
1,5	11,1	0,93	20,8	12,5	60,5	11,6
3	7,8	1,32	32,6	13,5	69,5	14,0
2	7,75	1,33	33,2	11,7	72,7	13,2
2	7,3	1,41	31,3	12,5	70,3	10,4
2	5,2	2,15	52,2	20,9	70,3	12,8
3	4,88	2,15	48,6	11,2	80,4	12,0
2	4,14	2,49	47,1	35,4	55,6	9,5
2	4,09	2,52	47,4	15,0	74,8	9,4
3	2,17	4,75	33,5	59,8	34,7	3,7
2	2,17	4,75	34,3	56,7	36,4	3,4
4	1,09	9,08	6,5	93,5	6,2	0,4

эффективности разряда в таких случаях. Рис. 6 показывает, что общее потребление кислорода и потребление кислорода на образование воды растут с увеличением значения удельной энергии. Выход перекиси водорода проходит через максимум, достигая 50% при значении $U/V = 2,0—2,5$. Единственным указанием в литературе на существование зависимости

* Отношение U/V, впервые введенное С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым и Е. Н. Ереминым [23], под названием удельной энергии, представляет собой энергию разряда в ватт-часах, приходящуюся на литр пропущенного газа.

электросинтеза перекиси водорода от скорости протока газа является работа Вольфа [12], констатирующего, без каких-либо объяснений, наличие максимума выхода перекиси водорода при скорости протока газовой смеси в 0,4 *л/час*.

Объяснение влияния скорости протока на показатели электросинтеза будет приведено нами позднее на основе кинетического анализа, являющегося рациональным способом оценки химического действия электрического разряда.

Выводы

1. Изучено влияние температуры реактора на выход и концентрацию перекиси водорода при синтезе в тихом электрическом разряде. При 8° С получена перекись водорода концентрацией в 80%.

2. Найдено, что при повышении температуры от —35° до 8° С выход перекиси водорода и ее концентрация практически не меняются, в то время как при дальнейшем повышении температуры до 62° С выход и концентрация перекиси водорода резко уменьшаются.

3. Вычислена энергия активации реакции образования перекиси водорода в тихом электрическом разряде, которая оказалась равной 1200 *кал/моль*. Такое низкое значение совпадает с аналогичными значениями при фотохимическом образовании перекиси водорода, что указывает на общие черты активации с помощью тихого разряда и ультрафиолетового излучения.

4. Показано, что при увеличении скорости протока газовой смеси через реактор, выход перекиси водорода проходит через максимум.

5. Обнаружено, что общее потребление кислорода в реакцию и потребление кислорода на образование воды увеличиваются по мере уменьшения скорости протока газовой смеси.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
16.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Cooley, Chem. Ind., 58, 957, 1946; русский перевод в сборнике «Физика и химия реактивного движения», сб. 1, 1948.
2. Н. И. Кобозев, В. Г. Синдюков, Е. Н. Еремин, Л. И. Некрасов и И. А. Семиохин. Отчет НИИХ, МГУ, 61, 1948.
3. Н. И. Кобозев, В. Г. Синдюков, Е. Н. Еремин, Л. И. Некрасов и И. А. Семиохин, Отчет НИИХ МГУ, 105, 1948.
4. Н. И. Кобозев, В. Г. Синдюков, Е. Н. Еремин, И. А. Семиохин, Л. И. Некрасов и Х. Ф. Джерпетов, Отчет НИИХ МГУ, 131, 1949.
5. Н. И. Кобозев, Е. Н. Пицхелаури, Е. Н. Еремин, И. А. Семиохин и Л. И. Некрасов, Отчет НИИХ МГУ, 162, 1949.
6. Н. И. Кобозев, Е. Н. Пицхелаури, Е. Н. Еремин, И. А. Семиохин и Л. И. Некрасов, Отчет. НИИХ МГУ, 228, 1950.
7. И. А. Семиохин, Канд. диссертация, МГУ, 1951.
8. F. Fischer und O. Ringe, Ber., 41, 950, 1908.
9. F. Fischer und P. M. Wolf, Ber., 44, 2956, 1911.
10. Schonbein, J. prakt. Chem., 83, 86, 1861.
11. Engler und Nasse, Lieb. Ann., 154, 215, 1870.
12. P. M. Wolf, Z. Elektrochem., 20, 204, 1914.
13. E. Noack und O. Nitzschke, I. G. Farbenindustrie, A.—G., герм. пат. 630905, швейц. пат. 137202, австр. пат. 122209, фр. пат. 643127, англ. пат. 30028 (от 12/II—1927 г.).
14. Канад. пат. 344104, Mathieson Alkali Works, Chem. Zbl., 2, 915, 1935.
15. M. Golden, Industr. Chemist, 350, 153, 1946.
16. A. de Hemptinne, герм. пат. 229573; цитировано из книги W. Mach, Das Wasserstoffsuperoxyd und Perverbindungen, II Auflage, Wien, 1951.
17. С. С. Васильев, Уч. зап. МГУ, 86, кн. 2, 3, 1946; Ж. физ. химии, 20, 51 1946.
18. A. L. Marshall, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2763, 1927.

9. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и Э. Е. Гальбрайх, Докл. АН СССР, 3—4, 236, 1935.
0. Н. И. Кобозев, В. П. Лебедев и Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 24, 845, 1950.
1. Ю. В. Филиппов, В. П. Лебедев, В. В. Заламан и Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 24, 1009 (1950).
2. Е. Н. Пицхелаури, Канд. диссертация, ИОХ АН СССР, 1942.
3. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 620, 1936.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON THE ELECTROSYNTHESIS OF CONCENTRATED HYDROGEN PEROXIDE FROM ITS ELEMENTS

I. THE KINETICS OF THE ELECTROSYNTHESIS OF H_2O_2

N. I. Kobozev, I. A. Semiokhin and ***V. G. Sindyukov*** *(Moscow)*

Summary

In the paper the results are presented of studies on the effect of reactor temperature nd rate of flow of gas mixture on the yield and concentration of hydrogen peroxide during ts electrosynthesis from the elements. At 8° C hydrogen peroxide of 80% concentration as been obtained. The yield and concentration of hydrogen peroxide has been found to remain ractically unchanged on raising the temperature from —35 to 8° C, but to decrease sharpy on further rise in temperature.

It has been found that with increase in the velocity of gaseous flow through the reacor the hydrogen peroxide yield passes through a maximum, whereas with decrease in he velocity the yield of water increases.

An analogy has been drawn between activation with the aid of the silent electrical ischarge and ultraviolet irradiation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

СИСТЕМА КАЛИЙ — СВИНЕЦ

М. Ф. Лантратов

Активность калия в сплавах K—Pb определялась Морачевским [1 при 575° для составов с атомной долей калия от 0,058 до 0,643. Исследование термодинамических свойств системы калий — свинец представляет практический интерес в связи с разработкой нового метода получения калия путем электрохимического выделения его на жидком свинцовом катоде с последующей вакуумной дистилляцией сплава. Поэтому в настоящей работе изучены термодинамические свойства жидких металлических растворов калия и свинца в широком интервале концентраций (от 0,05 до 0,9 N_K, где N_K — атомная доля калия) и температур (от 525 до 600°). При исследовании был использован метод электродвижущих сил. Термодинамические свойства рассчитывались из значений э. д. с. (E) и температурных коэффициентов э. д. с. (dE/dT концентрационных цепей:

K | электролит, содержащий K^+ | $K(N_K) + Pb(N_{Pb})$, где N_K и N_{Pb} — атомные доли калия и свинца, соответственно.

В качестве электролита нами использовалось твердое стекло, содержащее окись калия (стекла марок: № 23, № 29 и ЗС — «5к»). Возможность применения стекла в качестве твердого электролита при подобных измерениях показана в ряде работ [1—5].

Активность калия (a_K) вычислялась из значений э. д. с. по уравнению:

$$\lg a_K = -\frac{5040 \cdot E}{T}.$$

За стандартное состояние принималось состояние чистого жидкого калия при той же температуре. Парциальные значения изобарно-изотермических потенциалов ($\Delta \overline{Z}_K$) и избыточного потенциала ($\Delta \overline{Z}_K^*$) вычислялись по уравнениям:

$$\Delta \overline{Z}_K = -23060E = 4.576 \lg a_K \text{ кал/г-атом};$$

$$\Delta \overline{Z}_K^* = \Delta \overline{Z}_K - RT \ln N_K = 4,576 \lg \gamma_K \text{ кал/г-атом} \quad \left(\gamma_K = \frac{a_K}{N_K}\right).$$

Для вычисления парциальных молярных энтропий смешения ($\Delta \overline{S}_K$) и избыточной энтропии смешения ($\Delta \overline{S}_K^*$) использовались соотношения:

$$\Delta \overline{S}_K = 23060 \frac{dE}{dT} \text{ кал/град-атом};$$

$$\Delta \overline{S}_K^* = \Delta \overline{S}_K + 4,576 \lg N_K \text{ кал/град.г-атом.}$$

Парциальная молярная энтальпия (теплота) смешения вычислялась по уравнению

$$\Delta \overline{H}_K = \Delta \overline{Z}_K + T \Delta \overline{S}_K \text{ кал/г-атом.}$$

Интегральные значения получались путем графического интегрирования по уравнению:

$$\Delta G = (1 - N_K) \int_0^{N_K} \frac{\Delta \overline{G}_K}{(1 - N_K)^2} dN_K,$$

где ΔG — любая интегральная, а $\Delta \overline{G}$ — парциальная термодинамическая функция состояния.

Парциальные величины для свинца рассчитывались из интегральных значений: $G = N_K \cdot \Delta \overline{G}_K + N_{Pb} \cdot \Delta \overline{G}_{Pb}$ или путем графического интегрирования по уравнению Гиббса—Дюгема в форме:

$$\lg \gamma_{Pb} = - \int_0^{N_K} \frac{N_K}{N_{Pb}} d \lg \gamma_K.$$

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Конструкция измерительной ячейки и методика работы были в основном такими же, как и в работах [2, 6]. Опыты проводились в атмосфере тщательно очищенного аргона. При выполнении работы использовались металлы высокой чистоты. Металлический свинец, полученный электролизом расплавленного $PbCl_2$(марки «х ч.»), освобождался перед опытом от окислов пропусканием через капилляр в атмосфере аргона. Металлический калий подвергался специальной фильтрации через стеклянный фильтр № 3 в атмосфере аргона и вводился через капилляр в стеклянную ампулу. Последняя запаивалась после заполнения. Это обеспечивало взятие точных навесок калия. Состав сплава контролировался анализом.

Измерения производились потенциометрически с точностью $\pm 0{,}2$ mV при прямом и обратном ходе по температуре. Принятые для расчета значения э. д. с. являются средними, полученными в 2—4 независимых опытах при данном составе сплава; э. д. с. отдельных опытов при одном и том же составе не отличалась более чем на $\pm 0{,}2\%$. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 1°$.

Обсуждение результатов

Значения э. д. с. концентрационных цепей калий | стекло | сплав калия со свинцом и рассчитанные значения термодинамических функций состояния для жидких растворов K — Pb при 525—600° С представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—6.

На рис. 1 изображены изотермы активности и коэффициента активности натрия и свинца при 600°. Как видно из рисунка, активности калия и свинца во всей области концентраций сплавов меньше соответствующих атомных долей. В системе наблюдается сильное отрицательное отклонение от закона Рауля. Это особенно наглядно видно из хода кривых коэффициента активности натрия или свинца (кривые *2*, *4* на рис. 1). Такое поведение сплавов калия со свинцом может быть объяснено существованием в жидком состоянии структурных групп металлических соединений. Справедливость такого заключения подтверждается прежде всего рентгенографическими исследованиями строения жидких металлов и сплавов [7—10]. Так, например, Зауервальд и Теске [10] установили существование структурных групп соединений Tl_2Hg_5 и KHg_2 в соответствующих жидких двойных сплавах.

На рис. 2 приведена диаграмма состояния системы K — Pb по данным Смита [11]. По Смиту в системе образуются два инконгруентно плавящиеся соединения: KPb_4 (295°) и KPb_2 (340°); в области составов от 36 до 44 атм% калия наблюдается разрыв растворимости. Указывается также на возможность существования соединения K_2Pb. Испеке [12] считает весьма сомнительным существование области расслоения в этих сплавах.

Измерения э. д. с. в системе K — Pb были проведены нами при 525—600°. При этом было установлено, что при температурах 570° и выше сплавы всех составов являлись жидкими. Нами не обнаружена также

Таблица 1

Э. д. с. (E) цепей: калий |стекло| сплав калия со свинцом, активность и коэффициент активности калия (a_K, γ_K) и свинца (a_{Pb}, γ_{Pb}) при 550 и 600°

Э. д. с., a и γ	Состав сплава, атомная доля калия									
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
					600°					
E	0,5898	0,5305	0,4450	0,3570	0,269	0,1700	0,0960	0,0433	0,0213	0,0097
a_K	0,000394	0,000866	0,0027	0,00869	0,028	0,104	0,279	0,562	0,753	0,879
γ_K	0,00788	0,00866	0,0135	0,0289	0,070	0,209	0,465	0,803	0,942	0,977
a_{Pb}	0,9435	0,883	0,724	0,501	0,266	0,0854	0,0244	0,00724	0,00262	0,00104
γ_{Pb}	0,9932	0,981	0,905	0,716	0,443	0,171	0,0611	0,0241	0,0131	0,0104
					550°					
E	0,5848	0,530	0,450	0,361	0,273	(0,178)*	0,1005	0,0423	0,0208	0,0091
a_K	0,000262	0,000568	0,00176	0,00616	0,0213	(0,0813)	0,242	0,551	0,745	0,880
γ_K	0,00524	0,000568	0,0088	0,0205	0,0532	(0,163)	0,404	0,787	0,932	0,977
a_{Pb}	0,9432	0,882	0,724	0,493	0,253	(0,0831)	0,0183	0,00582	0,00220	0,00090…
γ_{Pb}	0,9928	0,980	0,905	0,704	0,421	(0,166)	0,0457	0,0177	0,011	0,00917

* Получены экстраполяцией.

Таблица 2

Термодинамические свойства жидких металлических растворов K — Pb при 600 и 550°

Термодинамич. величины	Состав сплава, атомная доля калия									
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
					600°					
$\Delta\bar{Z}_K$	—13600	—12330	—10260	—8230	—6200	—3920	—2215	—998	—490	—22…
$\Delta\bar{Z}_{Pb}$	—101	—216	—562	—1200	—2300	—4270	—6440	—8550	—10310	—1192…
$\Delta\bar{Z}^*_K$	—8400	—8340	—7470	—6140	—4614	—2720	—1330	—380	—104	—4…
$\Delta\bar{Z}^*_{Pb}$	—12	—34	—172	—580	—1410	—3070	—4890	—6460	—7520	—793…
ΔZ	—780	—1430	—2600	—3310	—3860	—4095	—3900	—3360	—2450	—139…
ΔZ^*	—430	—860	—1730	—2250	—2690	—2890	—2740	—2190	—1520	—83…
$\Delta\bar{S}_K$	+2,31	+0,25	—2,19	—1,84	—1,84	—3,69	—2,07	+0,46	+0,20	+0,2…
$\Delta\bar{S}^*_K$	—3,65	—4,32	—5,40	—424	—3,36	—5,07	—3,08	—0,44	—0,25	+0,0…
ΔS	+0,19	+0,26	+0,09	—0,16	—0,40	—0,86	—1,39	—1,107	—0,64	—0,1…
ΔS^*	—0,20	—0,38	—0,90	—1,38	—1,74	—2,23	—2,66	—2,32	—1,63	—0,8…
$\Delta\bar{H}_K$	—11580	—12110	—12170	—9840	—7810	—7140	—4020	—600	—320	+1…
ΔH	—610	—1200	—2520	—3450	—4210	—4840	—5060	—4325	—3000	—153…
					550°					
$\Delta\bar{Z}_K$	—13480	—12220	—10380	—8320	—6290	(—4100)	—2320	—970	—480	—21…
$\Delta\bar{Z}^*_K$	—8590	—8460	—7740	—6360	—4800	(—2930)	—1480	—390	—115	—3…
ΔZ	—765	—1440	—2500	—3310	—3870	(—4090)	—3810	—3250	—2390	—133…
ΔZ^*	—440	—875	—1680	—2310	—2770	(—2930)	—2740	—2250	—1570	—82…

ласть расслоения. Если бы в системе наблюдался разрыв растворимости и концентрациях от 34 до 74 ат.% калия, то во всей этой области э. д. с. следовательно, и активность, сохраняли бы постоянные значения. нако, как видно из рис. 1 (кривые *1* и *3*), изотермы активности калия и инца не показывают такого хода.

На рис. 2 приведена линия *А* — KPb — *Б*, ограничивающая область идких сплавов и область гетерогенного равновесия. Она была получена ми из кривых температурной зависимости э. д. с. При охлаждении дкого сплава любого состава от *А* до *Б* э. д. с. изменялась прямолийно до точки появления в системе гетерогенности, т. е. начала кристалзации. Начиная с этой температуры и далее, температурный ход э. д. с.

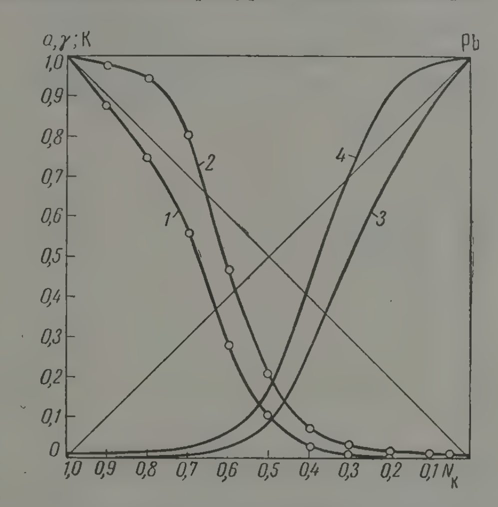


Рис. 1. Активность и коэффициент активности компонентов жидких сплавов K — Pb при 600°; *1*—активность K, *2*—коэффициент активности K; *3*—активность Pb, *4*—коэффициент активности Pb

л иным. Следовательно, кривая *А* — KPb — *Б* является кривой ликдуса в этой части системы. Кривая имеет максимум при $N_K = 0,5$ п и 568 — 570°, который отвечает, по-видимому, конгруентно плавямуся соединению KPb. Таким образом в системе KPb наиболее прочм соединением является соединение KPb, имеющее температуру нгруентного плавления 570°. Наличие структурных групп этого соединия в жидких сплавах K — Pb и определило все термодинамические ойства этой системы.

На рис. 3 представлена зависимость активности калия от температуры полулогарифмической шкале, причем в широком интервале темперар отмечается прямолинейность такой зависимости. Это обстоятельство еет важное практическое значение, ибо позволяет экстраполировать ачения как в сторону больших, так и в сторону меньших темперар.

На рис. 4 приведены кривые парциальных и интегральных молярных обарно-изотермических потенциалов и избыточного потенциала при 0°. Интегральные кривые имеют экстремум при $N_K = 0,5$. Максимале значения равны: $\Delta Z = -4090$ *кал*; $\Delta Z^* = -2890$ *кал*. Ход кривой * подтверждает вывод о том, что наиболее прочным соединением в симе является KPd.

На рис. 5 представлены интегральные значения теплоты смешения, обарно-изотермического избыточного потенциала и значения $T\Delta S$

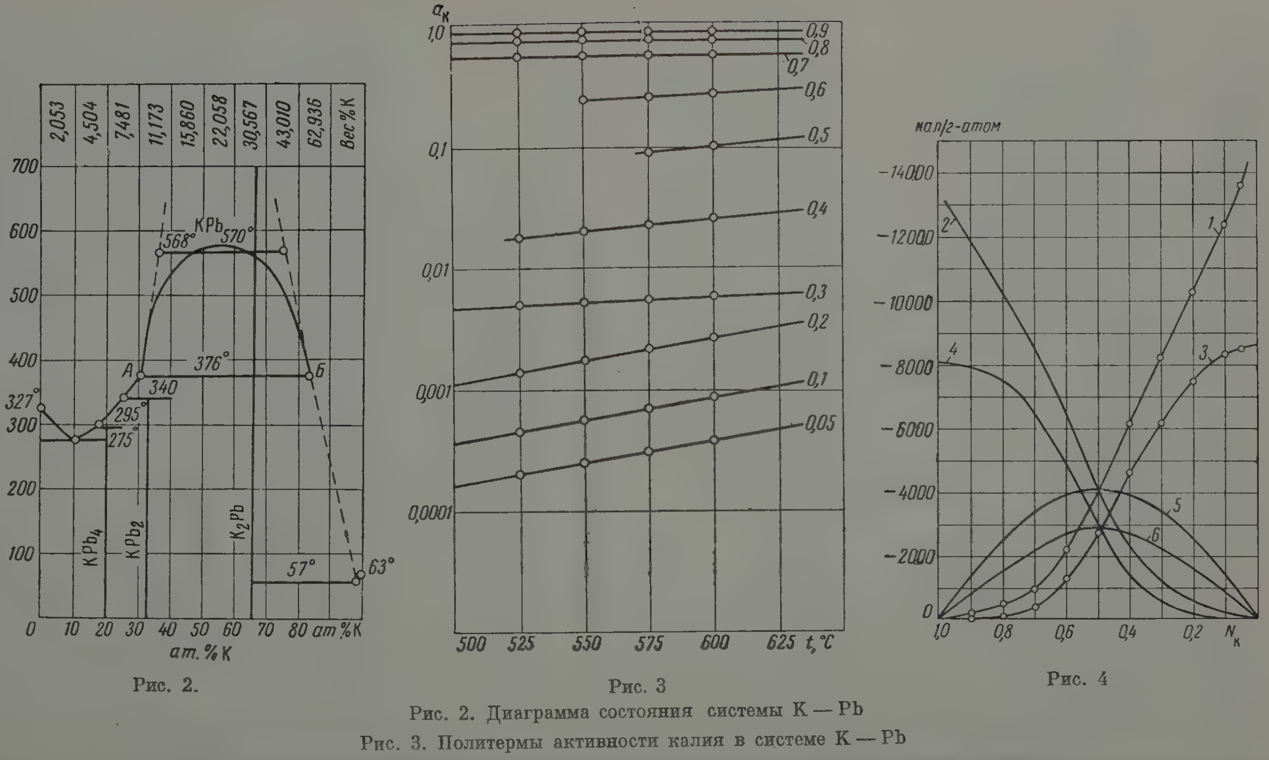


Рис. 2. Диаграмма состояния системы K — Pb

Рис. 3. Политермы активности калия в системе K — Pb

Рис. 4. Парциальные и интегральные изобарно-изотермические потенциалы в системе K — Pb при 600°: *1* — $\Delta \overline{Z}_K$; *2* — $\Delta \overline{Z}_{Pb}$; *3* — $\Delta \overline{Z}^*_K$; *4* — ΔZ^*_{Pb}; *5* — ΔZ и *6* — ΔZ^*

при 600°. Из рисунка видно, что все кривые имеют экстремум при составе $N_K = 0{,}6—0{,}5$. Образование жидких сплавов калия со свинцом сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Максимальное значение $\Delta H = -5060$ *кал.* Из рис. 5 также видно, что ΔH для всех составов больше соответствующих величин ΔZ^*. В силу этого растворы K — Pb не могут быть отнесены к числу так называемых регулярных растворов [13], для которых $\Delta \overline{H}_K = RT \ln \gamma_K$. Экстремальные значения в нашем случае отличаются на 2170 *кал.*

Важным является также то обстоятельство, что для сплавов калия со свинцом величина ΔH в основном определяется величиной изменения изобарно-изотермического потенциала ΔZ. Роль энтропийной составляющей $T\Delta S$ в выражении $\Delta H = \Delta Z + T\Delta S$ относительно мала; максимальное значение равно приблизительно — 1160 *кал.*

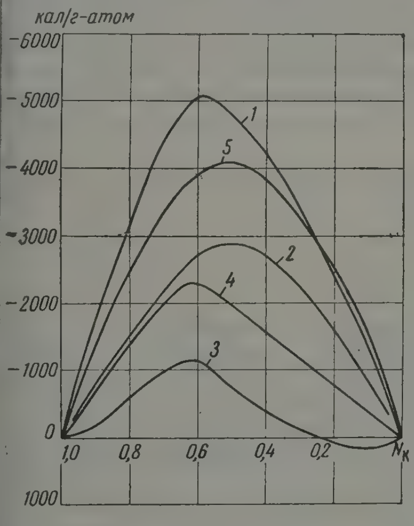


Рис. 5. Интегральная молярная теплота смешения в системе K — Pb при 600°: *1* — ΔH; *2* — ΔZ^*; *3* — $T\Delta S$; *4* — $T\Delta S^*$ и *5* — ΔZ

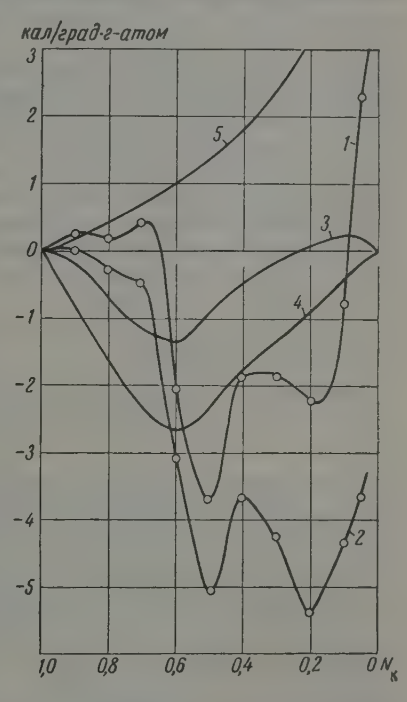


Рис. 6. Парциальная и интегральная энтропия смешения в системе K — Pb: *1* — $\Delta \overline{S}_K$; *2* — $\Delta \overline{S}^*_K$; *3* — ΔS, *4* — ΔS^* и *5* — $\Delta S_{ид}$

На рис. 6 приведены кривые парциальных и интегральных значений энтропии смешения. Парциальная молярная энтропия смешения (кривая *1*) сложно зависит от состава. Для богатых калием сплавов ($N_K = 1{,}0—0{,}67$) она положительна, начиная с состава $N_K = 0{,}67$ и далее кривая $\Delta \overline{S}_K$ переходит в область отрицательных значений, а для сплавов с $N_K < 0{,}1$ энтропия снова становится положительной. Аналогичный ход имеет кривая избыточной энтропии смешения (кривая *2*, рис. 6).

Таким образом в области образования в жидком сплаве структурных групп металлических соединений энтропия смешения отрицательна. Отрицательные значения в этой области составов имеют также интегральные молярные энтропия смешения и избыточная энтропия смешения. Экстремальные значения ΔS и ΔS^* равны соответственно: —1,33 и —2,66 *кал/град.г-атом*. Отрицательные значения энтропии смешения в сплавах K — Pb связаны, по-видимому, с сильной полярностью связей в соединениях калия со свинцом.

Выводы

1. Измерены э. д. с. концентрационных цепей калий|стекло|калий — свинец в широком интервале концентраций (от 0,05 до 0,9 N_K) и температур (500—600°).

2. Для исследованных жидких металлических растворов вычислены значения активности, коэффициента активности, парциальных молярных изобарно-изотермических потенциала и избыточного потенциала, парциальные значения молярных энтропии и теплоты смешения, а также рассчитаны соответствующие значения интегральных молярных величин.

3. Обнаружены в системе сильные отрицательные отклонения от идеального поведения. Такое поведение сплавов K — Pb объяснено существованием в жидкой фазе структурных групп металлических соединений.

4. Экстремальные значения интегральных кривых лежат при составе $N_K = 0{,}5—0{,}6$. Образование сплавов K — Pb сопровождается экзотермическим тепловым эффектом; максимальное значение $H_K = —5{,}06$ *ккал/г-атом*. Теплота смешения определяется в основном величиной изобарно-изотермического потенциала.

5. Отмечена приблизительно линейная зависимость активности калия от температуры в полулогарифмической шкале.

6. Отрицательные значения энтропии смешения в широкой области составов сплавов объяснены частично ионным характером связей в соединениях калия со свинцом.

7. Показано, что в системе наиболее прочным соединением должно быть соединение KPb.

Ленинградский электротехнический институт
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступила
18.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Морачевский, Ж. прикл. химии, 30, 1239, 1957.
2. K. Hauffe, Z. Elektrochem., 46, 348, 1940.
3. K. Hauffe, A. L. Vierk. Z. Elektrochem., 53, 151, 1949.
4. A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 54, 436, 1950.
5. A. L. Vierk, K. Hauffe, Z. Elektrochem., 54, 383, 1950.
6. М. Ф. Лантратов, Е. В. Царенко, Ж. физ. химии, 33, 1792, 1959.
7. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935
8. В. И. Данилов, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы совещания, Киев, Изд-во КГУ, 1954.
9. N. S. Gingrich, Rev. Mod. Phys. 15, 90, 1943; Успехи химии, 15, 297, 1946
10. F. Sauerwald, W. Teske, Z. anorgan. Chem., 210, 247, 1933.
11. D. P. Smith, Z. anorgan. Chem., 56, 133, 1907.
12. E. Janecke. Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, Heidelberg, 1949.
13. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957.

STUDIES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID METAL SOLUTIONS. THE SYSTEM POTASSIUM — LEAD

***M. F. Lantratov** (Leningrad)*

Summary

The values of the partial and integral thermodynamic values for the system K — P have been calculated over a large range of concentrations (0.05 to 0.9 N_K) and tempera tures (500—600° C) from the emf's of the concentration cells potassium /glass/ potassium — lead alloy. Large negative deviations from the ideal values have been explained by th existence in liquid alloys of structural groups of metallic compounds. An approximatel linear dependence of activity upon temperature has been observed in the semilogarithmi coordinate system. The integral quantities possess extremal values at the compositio $N_K = 0.5—0.6$. The formation of potassium — lead alloys is accompanied by a large exo thermal effect. The maximum value of the heats of mixing equals — 5.06 kcal/g. atom The heats of mixing depend mainly upon the value of the isobaric — isothermal poten tial. The negative values of the entropy of mixing observed over a wide range of concentra tions are explained by the partial ionic character of the bond in the potassium — lead com pound. The most stable compound has been shown to be KPb.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 4

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТИ

Н. У. Койда

Значительные успехи теории гидравлических сопротивлений для случая движения жидкости в пористой среде достигнуты главным образом благодаря привлечению теории подобия и метода размерностей, в особенности после введения в число Рейнольдса в качестве характерного линейного размера гидравлического радиуса. Хотя такой выбор характерного линейного размера ничем не оправдывается, тем не менее многочисленные опыты, поставленные для одного и того же сыпучего материала при различных пористостях его, показали, что однозначная связь имеет место, если только положить

$$\lambda = \frac{p}{\rho L}\frac{R}{u^2} = i\frac{\gamma}{\rho}\frac{R}{u^2} \quad (1)$$

и

$$\mathrm{Re} = \frac{uR\rho}{\mu}, \quad (2)$$

где λ — коэффициент сопротивления; p — давление; R — гидравлический радиус; ρ — плотность; u — скорость фильтрации; L — длина; i — гидравлический уклон; γ — вес единицы объема жидкости; μ — динамическая вязкость.

В этом отношении особенно убедительны опыты с расширяющимися загрузками, в которых пористость колебалась в весьма широких пределах.

Экспериментальный материал показывает, что зависимость $\lambda = F(\mathrm{Re})$ имеет вид:

$$\lambda = \frac{A}{\mathrm{Re}} + Б, \quad (3)$$

где A и $Б$ — постоянные; или после разрешения относительно уклона

$$i = A\,\frac{\mu}{\gamma}\frac{u}{R^2} + Б\,\frac{\rho}{\gamma}\frac{u^2}{R} \quad (4)$$

и

$$i = \frac{v}{k_л} + \frac{v^2}{k_т^2} \quad (5)$$

(v — скорость фильтрации; $k_л$ — коэффициент ламинарной фильтрации; $k_т$ — коэффициент турбулентной фильтрации).

В выражениях (1) — (5) величина R — гидравлический радиус пористой среды, численно равный отношению объема пор к их поверхности. Для однородных по зерновому составу сыпучих материалов он принимается равным

$$R = \frac{\varepsilon d}{6\alpha(1-\varepsilon)}, \quad (6)$$

где ε — пористость материала, d — диаметр зерна, α — модуль формы, а для неоднородных

$$R = \frac{\varepsilon d_э}{6\alpha(1-\varepsilon)}, \qquad (7$$

где

$$d_э = \frac{1}{\sum\limits_{i=1}^{n} \frac{\gamma_i}{d_i}} \qquad (8$$

Из зависимостей (3) — (5) следует, что для определения гидравлического сопротивления пористого материала необходимо знать численны значения безразмерных величин A и $Б$, его гидравлический радиу и пористость. Располагая этими величинами, коэффициенты фильтраци можно подсчитать по следующим формулам:

$$k_л = \frac{\varepsilon\gamma R^2}{A\mu}, \qquad (9$$

$$k_т = \varepsilon\sqrt{\frac{\gamma R}{Б\rho}}. \qquad (10$$

Зависимости (1) и (2) напоминают аналогичные зависимости из теори подобия. Опыты показывают, что они хорошо выполняются для одного того же материала при различных пористостях. Однако при изменени пористости меняется форма пор, и, стало быть, нарушается геометрическое подобие пор. Поэтому естественно попытаться проверить, будут л формулы (1) и (2) справедливыми для более общего случая — для материалов, имеющих не только различные формы пор, но и различные конфигурации зерен (например, для щебня и гравия).

Ряд авторов придерживается мнения, что они будут справедливым по крайней мере при ламинарной фильтрации.

Если только условия (1) и (2) выполняются для материалов, имеющи различные по форме зерна, то коэффициенты A и $Б$ в формулах (3) и (4 являются постоянными. В настоящей работе сделана попытка проверит это экспериментальным путем.

Экспериментальная проверка постоянства коэффициентов A и для различных пористых материалов в конечном итоге свелась к определению гидравлического сопротивления шести сыпучих материалов к определению гидравлических радиусов этих материалов наиболее надежным способом.

Гидравлические сопротивления исследуемых материалов определялись на вертикальном приборе типа Дарси. Прибор имел квадратное поперечное сечение со стороной 20 *см*. Длина рабочего участка (расстояни между крайними пьезометрами) принималась равной 40 *см*. Высота загрузки во всех опытах была равной 65 *см*. В качестве рабочей жидкости принималась вода (температура 10°). Перепад давления замерялся при $i<$ пьезометрами, в остальных случаях — ртутным дифманометром.

В процессе опытов были построены зависимости для шести материалов, характеристики которых приведены в табл. 1.

Гидравлические радиусы сыпучих материалов определялись по и разрезам подобно тому, как в металлографии определяют удельную поверхность металла по его шлифу.

Для удельной поверхности металла, численно равной поверхност зерен металла в единице объема, С. А. Салтыковым [1] получена следующая формула:

$$S = \frac{2q}{L}, \qquad (11$$

которой L — длина отрезка на шлифе и q — число пересечений этого трезка с поверхностями зерен.

Эта формула пригодна и для разреза сыпучего материала. В этом лучае при $q = n$

$$S = 2\,\frac{2n}{L} = \frac{2}{h_0}, \tag{12}$$

$$h_0 = \frac{L}{2n}. \tag{13}$$

идравлический радиус численно равен отношению объема пор в едице объема материала к их поверхности. Поэтому

$$R = \frac{\varepsilon}{S} = \frac{\varepsilon h_0}{2}. \tag{14}$$

соответствии с принципом Кавельери — Аккера (см. [1])

$$\varepsilon = \frac{f_0}{l_0 + f_0} = \frac{f_0}{2h_0}; \tag{15}$$

$$f_0 = \frac{\varepsilon l_0}{1 - \varepsilon} \tag{16}$$

$$l_0 = 2(1 - \varepsilon)\,h_0, \tag{17}$$

це l_0 и f_0 — средние значения отрезков прямой, оказавшихся соответтвенно в пределах сечения зерен и в пределах сечения пор.

Из (14) — (17) получаем

$$R = \frac{f_0}{4}; \tag{18}$$

$$R = \frac{\varepsilon e_0}{4(1 - \varepsilon)}. \tag{19}$$

Приравнивая попарно правые части уравнений (6) и (19), (7) и (19), олучим формулы для определения модуля формы материала по его азрезу:

$$\alpha = \frac{2}{3}\,\frac{d}{e_0} \tag{20}$$

$$\alpha = \frac{2}{3}\,\frac{d_э}{e_0}. \tag{21}$$

Приведенные формулы и использованы для определения гидравлического радиуса пористого материала и его модуля формы.

Для получения разрезов исследуемых материалов, последние перемеивались с цементным раствором, приготовленным на весьма мелком еске, и укладывались в формы. После затвердения формы разбирались, образцы разрезались на камнерезной машине и шлифовались.

По разрезам материалов определялись средние значения h_0 [см. форулу (13) и пористости ε (по методу А. А. Глаголева — см. [1]). По изветным h_0 и ε находились величины e_0 [см. формулу (17)]. Последние и вились исходными для определения гидравлических радиусов и модуей формы.

Гидравлические радиусы загрузок подсчитывались по формуле (19), которую вводились пористости, замеренные в приборе. Модули формы атериалов подсчитывались по формулам (20) и (21), в которые вводились иаметры зерен, найденные методом счета.

Полученные значения e_0 и α приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование материалов	Диаметры отверстий сит, на которых отсеивались материалы, *мм*	Состав неоднородных материалов	$d_э$, *см*	e_0, *см*	α
Гравий	7 и 12	Однородный	0,77	0,48	1,07
»	5 и 7	»	0,51	0,36	0,95
Щебень	7 и 10	»	0,64	0,36	1,18
»	5 и 7	»	0,47	0,30	1,04
Гравийная смесь	12 и 20; 7 и 12	d_1=1,36 *см*; 70% d_2=0,77 *см*; 30%	1,11	0,75	0,95
» »	12 и 20; 7 и 12	d_1=1,96 *см*; 50% d_2=0,77 *см*; 50%	0,98	0,65	1,00

Из табл. 1 следует, что полученные численные значения модулей фо мы ниже рекомендуемых в литературе. Так, например, Д. М. Мин обобщив опытные данные ряда авторов, приводит в работе [2] следующ рекомендации для модулей формы: для песка окатанного — 1,17; для п ска остроугольного 1,50—1,67; для песка с неоднородными зерна 1,70—1,87; для кокса — 2,86. Между тем, в нашем случае наибольш значение модуля формы оказалось равным 1,18 (щебень).

Для некоторых материалов модули формы оказались меньше единиц Что легко объяснить, если учесть, что практически материал пос просева на ситах всегда будет состоять из зерен различных объемов. Пус например, материал состоит из двух однородных фракций, объемы зер и веса которых соответственно равны: $V_1 = 1$, $\gamma_1 = 0{,}3$; $V_2 = 4$, $\gamma_2 = 0$, Пусть при этом модули формы фракций одинаковы и равны α_0. Если сме этих материалов, подобно тому, как поступают на практике, счита однородным материалом, то средний объем зерна окажется равным

$$V_c = \frac{n_1V_1 + n_2V_2}{n_1+n_2} = \frac{\frac{\gamma_1}{V_1}V_1 + \frac{\gamma_2}{V_2}V_2}{\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}} = \frac{1}{\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}},$$

а поверхность зерен в единице объема

$$S_c = \alpha\pi\left(\frac{6V_c}{\pi}\right)^{2/3}\frac{1}{V_c} \approx \frac{4{,}83\alpha}{\sqrt[3]{V_c}} = 4{,}83\alpha\sqrt[3]{\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}},$$

где α — модуль формы смеси, предполагаемой однородным материало

С другой стороны, поверхность зерен в единице материала, выраже ная через модули формы фракций, будет

$$S_c = n_1\alpha_0\pi\left(\frac{6V_1}{\pi}\right)^{2/3} + n_2\alpha_0\pi\left(\frac{6V_2}{\pi}\right)^{2/3} =$$

$$= \frac{\gamma_1}{V_1}\alpha_0\pi\left(\frac{6V_1}{\pi}\right)^{2/3} + \frac{\gamma_2}{V_2}\alpha_2\pi\left(\frac{6V_e}{\pi}\right)^{2/3} \approx 4{,}83\alpha_0\left(\frac{\gamma_1}{\sqrt[3]{V_1}}+\frac{\gamma_2}{\sqrt[3]{V_2}}\right).$$

Приравнивая правые части различных выражений для поверхност зерен в единице объема, для соотношения модулей формы получим

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma_1}{\sqrt[3]{V_1}}+\frac{\gamma_2}{\sqrt[3]{V_2}}}{\sqrt[3]{\frac{\gamma_1}{V_1}+\frac{\gamma_2}{V_2}}}\alpha_0,$$

а, подставляя численные значения,

$$\alpha = 0{,}96\alpha_0.$$

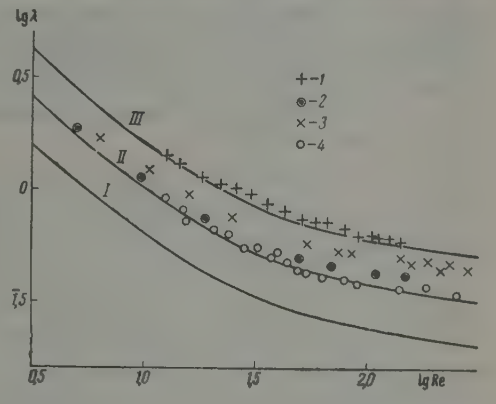
Этот пример показывает, что при окатанных зернах материала ($\alpha_0 \approx 1$) то модуль формы α действительно может оказаться меньше единицы.

Для проверки постоянства величин A и $Б$ по опытным данным для шести сыпучих материалов (по соответственным значениям i и u) подсчитывались численные значения λ и Re [см. формулы (1), (2) и (19)], которые наносились на график λ — Re (рисунок). Там же приведена зависимость $\lambda = F(\mathrm{Re})$ для шариков по опытам Н. М. Жаворонкова, М. Э. Аэрова и Н. Н. Умника [3]

$$\lambda = \frac{4,54}{\mathrm{Re}} + 0,2, \quad (2.2)$$

а также кривые

$$\lambda = C\left(\frac{4,54}{\mathrm{Re}} + 0,2\right).$$



Зависимость $\lambda = F(\mathrm{Re})$: I — $C = 10$; II — $C = 1,6$; III — $C = 2,5$; 1 — $d = 0,64$ *см*; 2 — $d = 0,51$ *см*; 3—$d = 0,47$ *см*; 4— $d = 0,77$ *см*

Анализ графиков показывает, что при одном и том же значении гидравлического радиуса потери напора в гравии и щебне больше, чем в слое из шариков. Опытные точки для материалов, имеющих различные по форме зерна, не располагаются по одной кривой. Это значит, что коэффициенты A и B не являются постоянными (табл. 2). Таким образом, подобие движений жидкостей при фильтрации в материалах, имеющих различные по форме зерна, не имеет места.

Таблица 2

Вид зерен сыпучего материала	A		$Б$		α
	от	до	от	до	
Шары	4,54		0,2		1
Окатанные зерна (например, гравий)	7	10	0,3	0,4	0,95—1,10
Остроконечные зерна (например, щебень)	10	12	0,4	0,5	1,10—1,20

Некоторые авторы (например, Д. М. Минц [2]) придерживаются другого мнения, полагая, что при ламинарной фильтрации существует однозначная связь $\lambda = F(\mathrm{Re})$ и все опытные точки (независимо от формы зерен материала) должны располагаться на одной прямой $\lambda = A/\mathrm{Re}$. Раньше этого мнения придерживались Козени и Карман, в связи с чем в литературе имеется предположение о существовании однозначной связи $\lambda = F(\mathrm{Re})$, называемое гипотезой Козени — Кармана.

Несоответствие гипотезы Козени — Кармана опыту подмечено рядом авторов. Так, например, И. И. Федоров [4] обнаружил, что при одном и том же значении гидравлического радиуса и модуля формы гидравлические сопротивления однородного и неоднородного материала оказываются различными. В связи с этим он отказывается от чисто геометрической трактовки модуля формы и вкладывает в это понятие гидравлический смысл.

В физической химии гипотеза Козени — Кармана используется для определения удельной поверхности пористых материалов по их гидравли-

ческим сопротивлениям. Б. В. Дерягин отмечает, что полученные эти путем численные значения удельной поверхности часто сильно отличаютс от тех ее значений, которые получены другими методами [5].

Придерживаясь гипотезы Козени — Кармана, т. е. полагая $A = \text{const}$ ряд авторов при изучении ламинарной фильтрации определяли модул формы зерен различных материалов по их гидравлическим сопротивле ниям. Это и привело к завышению численных значений модулей формы причем в ряде случаев к значительным. Легко убедиться в том, что при веденные в табл. 2 значения вполне согласуются с опытами этих авторов Обозначим через $\alpha_ф$ завышенный модуль формы, полученный по гидравли ческому сопротивлению в предположении $A = 4{,}54$.

Составим равенство

$$4{,}54 \frac{\frac{\mu u}{d^2 \varepsilon^2}}{\gamma \frac{}{36\alpha_ф^2 (1-\varepsilon)}} = A \frac{\frac{\mu u}{d^2 \varepsilon^2}}{\gamma \frac{}{36\alpha^2 (1-\varepsilon)^2}},$$

в котором α — действительный модуль формы.

Из этого равенства получим

$$A = 4{,}54 \left(\frac{\alpha_ф}{\alpha}\right)^2.$$

Подставляя сюда попарно $\alpha_ф = 1{,}17$; $\alpha = 0{,}95$ и $\alpha_ф = 1{,}50$; $\alpha = 1{,}1$ (см. приведенные выше выдержки из таблицы значений модулей форм по Д. М. Минцу), получим соответственно $A \approx 6{,}9$ и $A \approx 3{,}4$, что близк к данным табл. 2.

Выводы

Однозначной (универсальной) зависимости

$$\lambda = F(\text{Re})$$

при фильтрации жидкости не существует. Коэффициент сопротивления зависит не только от величины удельной поверхности, но и от форм (конфигурации) отдельных зерен. Численное значение удельной поверх ности пористого материала, определяемой по его гидравлическому со противлению, во всех случаях должно оказаться завышенным.

Поступила
20.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Салтыков, Введение в стереометрическую металлографию, Ер ван, 1950.
2. Д. М. Минц, Некоторые вопросы теории фильтрации однородных жидкостей суспензий и их практические приложения в области очистки воды, Автореферат диссертации, Москва, 1954.
3. Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н. Н. Умник, Ж. физ. хими 23, 342, 1949.
4. И. И. Федоров, Коэффициенты испарения, теплоотдачи и сопротивлени при сушке зернистых материалов с продувкой воздуха через слой. Сб. «Совр менные проблемы сушильной техники», 1941.
5. Б. Б. Дерягин, Новый метод измерения удельной поверхности пористых те и порошков, Сб. «Новые методы физико-химических исследований поверхнос ных явлений», 1950.

ON THE APPLICATION OF THE SIMILARITY PRINCIPLE IN THE FILTRATION OF LIQUIDS

***N. U. Koida** (Gomel')*

Summary

The present work is a chapter of the dissertation on «The Determination of the Hy raulic Resistance of a Porous Material from Its Structure», Leningrad Institute of Tran portation Engineers, 1955.

The study had as its objective to test the validity of the assumption concerning t existence of a unilateral relation $\lambda = F(\text{Re})$ in the filtration of a liquid. A study of t cross sections of six free-flowing materials showed that no such unilateral relation c exist, because the moduli of the shape of the grains are actually less than the val ordinarily employed (e. g. by Mintz) on plotting the curve $\lambda = F(\text{Re})$.

In the paper formulas are presented for the coefficients of laminar and turbulent f tration for homogeneous free-flowing materials.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 4

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В. Д. Безуглый и Е. Ю. Новик

Полярографическому исследованию терефталевой кислоты на ртутном апельном электроде, насколько нам удалось выяснить, посвящена лько одна работа [1], в которой установлено, что терефталевая кислота фоне буферных растворов с pH 0,8—3,7 и $N(C_3H)_4Br$ не восстанавли-ется на ртутном капельном электроде.

Эта кислота в последнее время приобретает особо важное значение промышленности синтетических смол и ее всесторонее изучение весьма лесообразно.

Поэтому нами проведено полярографическое исследование терефтале-й кислоты с целью выяснения влияния состояния ее молекул в рас-оре на полярографические свойства и изучения возможности полярогра-ического определения *.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Исследования проводились на полярографе ФГ-88 с утным капельным электродом, характеризующимся данными: капилляр 1 : $m = 1{,}9$ *мг/сек*; $t = 2{,}4$ *сек* при $E = -1{,}9$ V; капилляр № 2: $= 0{,}87$ *мг/сек*; $t = 6{,}4$ *сек*; $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}242$ при $E = 0$; $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}081$ и $E = -1{,}91$ V.

Значения $E_{1/2}$ отнесены к насыщенному каломельному электроду.

В качестве фона были использованы растворы: LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, а также буфер-е растворы состава:

$$(C_2H_5)_4NOH + CH_3COOH + H_3PO_4 + C_6H_5OH.$$

Р е з у л ь т а т ы. На фоне 0,1 *N* раствора LiCl добавка терефталевой слоты (сухие кристаллы) вызывает появление волны с $E_{1/2} = -1{,}36$ V, язанной с восстановлением иона водорода, так как добавка уже несколь-х капель щелочи NaOH совершенно подавляет указанную волну. Точ- так же действует на эту волну добавка метилового спирта: высота вол- снижается за счет снижения степени диссоциации терефталевой кисло- (рис. 1); не удается получить полярографическую волну при добавке рефталевой кислоты к буферному раствору (уксусная кислота + $N(C_2H_5)_4OH$) с pH = 5,22.

Так как терефталевая кислота очень плохо растворима в воде, то качестве стандарта в дальнейшем нами применялась ее соль, получен-я нейтрализацией в мерной колбе определенной навески терефталевой слоты тетраэтиламмонийгидроксидом. Концентрация применяемого андарта была 0,05 *N*.

Добавка стандартного раствора к фону 0,1 *N* LiCl вызывает появление удно измеряемой волны при сильно отрицательном потенциале $E_{12} \sim$ 1,94 V (рис. 2). Такая волна совершенно не пригодна для количествен-го определения.

---

* Подробная методика определения терефталевой кислоты полярографическим ме-ом будет опубликована в специальной статье.

Используя наш прежний опыт получения волны для щавелевой ки-лоты [2], мы испытали влияние добавки к LiCl двухзарядного катио Mg^{2+} в виде хлористого магния. На рис. 2 представлены полученн результаты, из которых видно явное улучшение волны терефталев кислоты в присутствии ионов Mg^{2+}. При этом, как видно, начало вол при добавке ионов Mg^{2+} смещается в положительную сторону, и перег в месте тока насыщения становится вполне четким.

Волны терефталевой кислоты могут быть получены и при отсутств LiCl в составе фона; достаточно иметь в растворе ионы Mg^{2+} или Ca

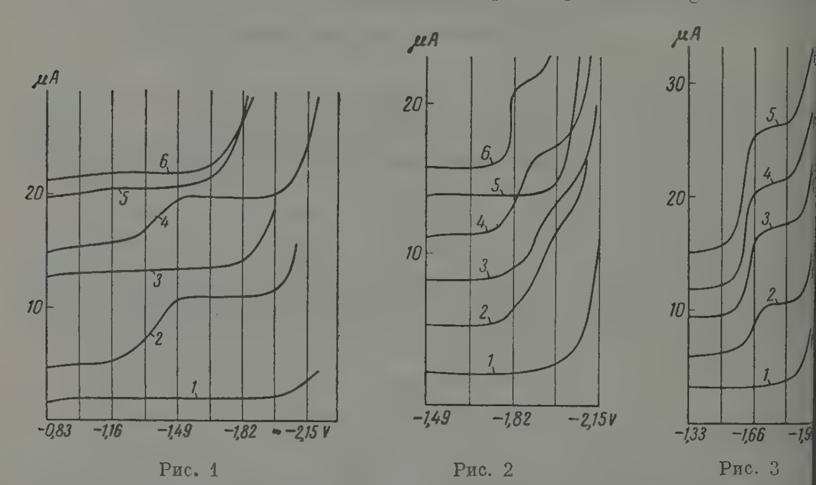


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

Рис. 1. Полярографические кривые терефталевой кислоты: *1* — фон 0,1 *N* LiCl; *2* фон + терефталевая кислота 0,037 *ммоль/л*, *3* — то же + NaOH 0,74 *ммоль/л*; *4* — 0, LiCl + 30% метилового спирта + терефталевая кислота 0,037 *ммол/л*; *5* — фон ферный раствор pH = 5,22 (уксусная кислота + $N(C_2H_5)_4OH$); *6* — то же + тереф левая кислота. Капилляр № 1

Рис. 2. Полярографические волны терефталатиона на фоне LiCl с разной концент цией его, а также с добавкой ионов Mg^{2+}: *1* — фон 0,1 *N* LiCl; *2* — то же + терефта вый тетраэтиламмоний; *3* — 0,4 *N* LiCl + терефталевый тетраэтиламмоний; *4* 1,7 *N* LiCl + терефталевый тетраэтиламмоний; *5* — фон 0,1 *N* LiCl + 0,5 *N* $MgCl_2$; *6* 01 *N* LiCl + 0,5 *N* $MgCl_2$ + терефталевый тетраэтиламмоний. Концентрация терефталев тетраэтиламмония 1,3 *ммоль/л*; капилляр № 1

Рис. 3. Полярографические волны терефталатиона на фоне 0,5 *N* $CaCl_2$: *1* — 0,5 *N* $CaCl_2$; *2* — фон + 1,06 *ммоль/л* терефталевого тетраэтиламмония; *3* — фон +2,04 *ммоль/л* терефталевого тетраэтиламмония; *4* — фон + 2,5 *ммоль/л* терефталев тетраэтиламмония; *5* — фон + 2,94 *ммоль/л* терефталевого тетраэтиламмония. Кап ляр № 2

На рис. 3 представлены полярограммы терефталевой кислоты на ф 0,5 *N* раствора $CaCl_2$ в воде при различных концентрациях терефтале кислоты. Нами установлено, что величина диффузионного тока зави линейно от концентрации терефталевой кислоты.

Результаты полярографирования терефталевой кислоты в буферн растворах * с добавкой хлористого магния представлены на рис. 4. К видно из этих рисунков, получающиеся волны выражены не четко и являются пригодными для количественного анализа.

Только в буферном растворе, состоящем из уксусной кислоты и укс нокислого натрия в присутствии ионов Mg^{2+} (pH = 5,58), волна удобна д измерения.

* Состав буферных растворов: $N(C_2H_5)_4OH + CH_3COOH + H_3PO_4 + C_6H_5$

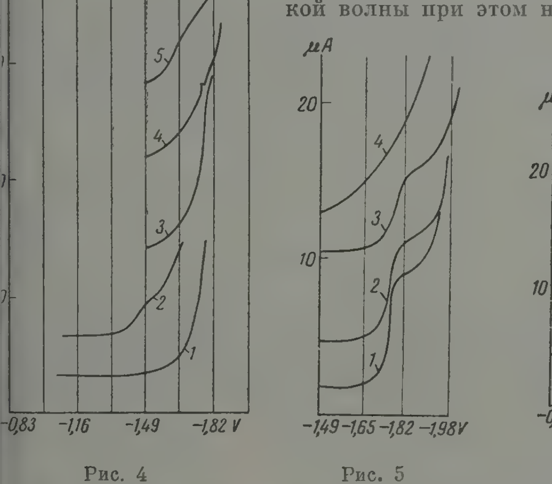
Влияние pH на характер полярографических волн (без введения дру-х анионов, кроме иона Cl^-) было исследовано путем добавок к раствору gCl_2 растворов $N(C_2H_5)_4OH$ или HCl; в таблице представлены получен-ые данные.

Влияние pH на величину диффузионного тока терефталевой кислоты

pH	i_d	pH	i_d
8,3	7,35	6,0	6,51
6,6	7,35	4,9	6,51
6,5	7,07	4,38	6,22
6,25	6,51	4,12	3,95

Из этих данных видно, что от pH = 8,3 до pH = 4,28 высота волны ефталевой кислоты при подкислении раствора практически меняется очень мало; заметное снижение высоты начинается с pH = 4,28 и ниже.

Влияние поливалентных анионов было проверено путем добавки PO_4^{3-} и SO_4^{2-} четкой волны при этом не наблюдается (рис. 5).



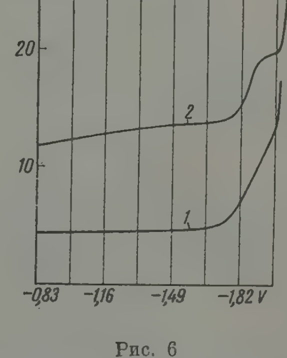


Рис. 4 Рис. 5 Рис. 6

с. 4. Полярографические волны терефталатиона на фоне буферных растворов с до-вкой ионов Mg^{2+}: *1* — фон буферный раствор (уксусная кислота + уксуснокислый трий + 0,5 *N* $MgCl_2$) pH=5,58; *2* — то же + терефталевый тетраэтиламмоний; *3* — н буферный раствор (H_3PO_4 + C_6H_5OH + CH_3COOH + $N(C_2H_5)_4OH$ + 0,5 *N* Cl_2), pH=5,38; *4* — то же + терефталевый тетраэтиламмоний; *5* — буферный рас-р (H_3PO_4 + C_6H_5OH + $N(C_2H_5)_4$ OH + 0,5*N* $MgCl_2$), pH 7,1 + терефталевый тет-этиламмоний. Концентрация терефталевого тетраэтиламмония 1,3 *ммоль/л*. Капилляр № 1

с. 5. Влияния ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} на полярографические волны терефталатиона: — 0,5 *N* $MgCl_2$ + терефталевый тетраэтиламмоний; *2* — 0,5 *N* $MgCl_2$ + 0,2*N* $_2SO_4$ + терефталевый тетраэтиламмоний; *3* — 0,5 *N* $MgCl_2$ + 0,8*N*Li_2SO_4 + тере-алевый тетраэтиламмоний; *4*—0,5*N* $MgCl_2$ + 0,01 *N* H_3PO_4 + терефталевый тетра-иламмоний. Концентрация терефталевого тетраэтиламмония 1,3 *ммоль/л*. Капилляр № 1

с. 6. Влияние добавки метилового спирта на полярографическую волну терефталат-на: *1* — 0,1*N* LiCl в воде + терефталевый тетраэтиламмоний; *2* — 0,1*N* LiCl в 50%-м метиловом спирте + терефталевый тетраэтиламмоний. Концентрация терефталевого тетраэтиламмония 1,3 *ммоль/л*. Капилляр № 2

Четкая волна терефталевой кислоты может быть получена и на ф LiCl, однако, концентрация его должна быть значительно больше, ч концентрация ионов Mg^{2+}.

На рис. 2 представлены полярограммы терефталевой кислоты, пол ченные на фоне LiCl при разных концентрациях последнего.

Уже при концентрации 0,1 N волна мало заметна; при более высок концентрациях LiCl ток насыщения выражен лучше. Однако волну тер фталевой кислоты и на фоне 0,1 N LiCl удается улучшить добавкой сп та. При содержании метилового спирта 50% волна становится удобной д измерения, при этом $E_{1/2}$ несколько смещается в полож тельную сторону (рис. 6).

На фоне хлористого магния, даже при малых концентрациях, волна терефталевой кислоты получает четкой (рис. 7). Такой же четкой получена волна те фталевой кислоты и на фоне хлористого кальция (рис.

Результаты полярографирования терефталевой кис ты при разных температурах показывают, что темпе турный коэффициент изменения высоты волны ра 2,5—3% на один градус.

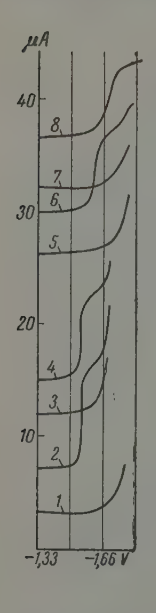


Рис. 7. Полярографические волны терефталатиона на ф $MgCl_2$ разной концентрации: *1* — фон 0,1 N $MgCl_2$; *2* — 01 $MgCl_2$ + терефталевый тетраэтиламмоний; *3* — фон 0,05 N Mg *4* — 0,05 N $MgCl_2$ + терефталевый тетраэтиламмоний; *5* — фон 0 N $MgCl_2$; *6* — 0,01 N $MgCl_2$ + терефталевый тетраэтиламмон *7* — фон 0,005 N $MgCl_2$; *8* — 0,005 N $MgCl_2$ + терефталевый те этиламмоний. Концентрация терефталевого тетраэтиламмо 1,3 *ммоль/л*. Капилляр № 1

Для определения числа электронов n, участвующих в реакции в становления одного иона терефталевой кислоты, мы провели микроку метрическое исследование указанного процесса.

С этой целью в электролизер помещался 1 *мл* исследуемого раствор снималась полярограмма, а затем при потенциале предельного тока п водился длительный электролиз (на протяжении 1—5 час.), и периодиче замерялось значение предельного тока.

Расчет n производился по формуле

$$n = \frac{4{,}403 \cdot 10^{-6} i_{d_0} t}{(\lg i_{d_0} - \lg i_d) vc},$$

где i_{d0} — первоначальная величина диффузионного тока; t — вре электролиза в секундах; v — объем раствора в миллилитрах; c — к центрация раствора в *моль/л*; i_d — величина диффузионного тока че t сек. При этом было получено значение $n = 4{,}1$.

Одновременно мы произвели расчет n по уравнению Ильковича, испо зовав значение коэффициента диффузии $D = 0{,}7568 \cdot 10^{-5}$, рассчитанн из значения коэффициента диффузии бензоат-иона ($D = 0{,}881 \cdot 10$

Из уравнения Ильковича $n = 3{,}53$, т. е. несколько меньше 4.

Таким образом, можно считать, что в реакции восстановления одн аниона терефталевой кислоты принимают участие 4 электрона.

Обсуждение результатов

Как видно из полученных результатов, недиссоциированные моле-улы терефталевой кислоты не восстанавливаются в исследованных ами условиях на ртутном капельном электроде.

Получающаяся волна при добавке терефталевой кислоты к LiCl соот-етствует восстановлению иона водорода.

Об этом говорят такие факты, как отсутствие этой волны при добавке ерефталевой кислоты к буферному раствору (pH = 5,22), так и действие обавок метилового спирта в кислых растворах.

Наблюдающаяся на фоне LiCl волна при прибавлении терефталевой ислоты значительно подавляется прибавлением спирта (рис. 1). Причем последнем случае снижение волны на полярограмме происходит значи-ельно сильнее, чем это соответствовало бы действию фактора повышения язкости.

При добавке в раствор LiCl нейтрализованной терефталевой кислоты, . е. аниона терефталата, только при больших концентрациях LiCl на-людается полярографическая волна. Эта волна, как видно, значительно мещается в положительную сторону при добавке двухвалентных ионов Mg^{2+} или Ca^{2+}, которые облегчают восстановление терефталата.

Аналогичное действие мы наблюдали уже ранее при изучении поляро-рафического восстановления аниона щавелевой кислоты [2].

Полученные результаты следует, по-видимому, объяснить с точки зре-ия связи между электродными процессами и ионными реакциями в рас-воре, на которую неоднократно обращал внимание А. Н. Фрумкин [3, 4]. В исследованном случае восстановления аниона терефталевой кислоты еакция взаимодействия между исследуемым анионом и катионами фона риводит к возникновению катионных мостиков, облегчающих подход нионов к отрицательно заряженному электроду (катоду).

Что касается механизма образования указанных мостиков, то он, о-видимому, вообще связан не столько с адсорбцией катионов на по-ерхности ртутного электрода (при имеющих место в нашем случае зна-ениях потенциалов вообще трудно говорить о значении адсорбции), колько с образованием ионных пар между противоположно заряженными онами уже в растворе. Эти ионные двойники (или тройники) не явля-отся полностью недиссоциированными молекулами, а представляют собой омплексы из гидратированных ионов с противоположными зарядами, бразовавшиеся только за счет действия кулоновских сил (а не за счет озникновения электронной связи)

$$C^{n+} + A^{m-} \rightleftarrows [C^{n+}A^{m-}].$$

Представление об образовании «ассоциированных ионных пар» в рас-ворах электролитов впервые было высказано В. К. Семенченко [5], затем развито Бьеррумом [6].

Имеются работы, в которых показана, например, роль катионов в ки-нетике реакции обмена между анионами MnO_4^{2-} и MnO_4^- [7] и между нионами $S_2O_3^{2-}$ и $C_2H_2BrO_2^-$ [8].

Таким образом, эффективность катионных мостиков показана и в объем-ых реакциях.

В нашем случае ионы Mg^{2+} (или другие катионы) образуют, по-види-ому, указанные выше катионные мостики за счет образования ионных ар:

$$\left[Mg^{2+} \cdots {}^{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^{-} \cdots Mg^{2+} \right]^{2+} \text{ или } {}^{+}\left[Mg^{2+} \cdots {}^{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^{-} \right]^{-}$$

Блокирование в таком комплексе отрицательного заряда карбоксильно[й] группы повышает электрофильные свойства углерода, таким образом значение катионо-анионных комплексов состоит не только в облегчени[и] подхода анионов к катоду, но также в облегчении их восстановления. За[-] ниженное значение n, полученное из уравнения Ильковича, в которо[е] входит значение D, взятое нами при расчете для свободного аниона щаве[-] левой кислоты, также говорит о том, что в действительности к катод[у] движутся более тяжелые частицы, и скорость их движения меньше, че[м] свободного терефталатиона.

Аналогично ионам Mg^{2+} и Ca^{2+} действует, по-видимому, и ион Li^{+}. Однако в связи с меньшим зарядом действие его проявляется только пр[и] больших концентрациях.

При снижении диэлектрической постоянной среды за счет добавк[и] метилового спирта ион Li^{+} действует с большим эффектом, чем в вод[е], так как в этом случае образование ионных пар облегчается. Поэтому до[-] бавка 50% спирта к 0,1 N раствора LiCl приводит к улучшению волны те[-] рефталата.

Анионы (особенно, поливалентные) действуют тормозящим образо[м] на образование катионных мостиков между электродом и анионами тере[-] фталевой кислоты. При этом двухвалентный анион SO_4^{2-} влияет на волн[у] терефталата только при больших концентрациях, в то время как трехва[-] лентный анион PO_4^{3-} даже в малых концентрациях искажает его волну.

Указанным действием аниона PO_4^{3-} можно объяснить и искажени[е] волны терефталата при применении в качестве фона буферных растворов, содержащих фосфатион.

Таким образом, эффективность действия катионов при восстановлени[и] анионов зависит от наличия в растворе других анионов с более высоки[м] отрицательным зарядом или вообще с большей склонностью к образовани[ю] ионных пар с катионами. При подкислении раствора (до pH = 4,2—4,3) происходит образование недиссоциированных молекул терефталевой кис[-] лоты, в результате чего исключается образование ионных пар межд[у] ионами Mg^{2+} и терефталатом, и высота волны падает. Можно предположить, что роль катионных мостиков сводится в основном к облегчению подве[-] дения анионов к электроду, а в некоторых случаях, может быть, и к пе[-] редаче электронов от катода к аниону.

В связи с указанным ни в коем случае нельзя упускать из виду стро[е-] ние аниона, его электрофильные свойства, связанные как с наличие[м] отдельных электрофильных атомов или связей, так и с возникновение[м] их за счет поляризуемости аниона у электрода. С этой точки зрения, во[с-] становление анионов терефталевой кислоты следует объяснить сопр[я-] жением полярных карбонильных групп через систему двойных связе[й] бензольного кольца. Наличие такого сопряжения может вызывать д[о-] полнительную поляризацию связей в электрическом поле катода, что пр[и-] водит к облегчению восстановления. При этом восстановление, по-ви[-] димому, происходит в одной из карбоксильных групп.

Выводы

1. Исследовано полярографическое поведение терефталевой кислот[ы] на ртутном капельном катоде. Анион терефталевой кислоты восстанавл[и-] вается на этом электроде. На потенциал восстановления аниона оказ[ы-] вает существенное влияние как природа ионов фона, в частности катионо[в], так и их концентрация.

2. Наиболее четкие волны получаются в присутствии катионов Mg^{2+} и Ca^{2+}.

3. Анионы $PO^{3-}{}_4$ и $SO^{2-}{}_4$ искажают волну терефталата.

4. Процесс электровосстановления терефталата связан с ионным

акциями в растворе, приводящими к образованию катионных мостиков облегчающих подачу частиц деполяризатора к катоду.

5. Восстановление терефталевой кислоты объяснено с точки зрения пряжения карбонильных групп.

Поступила
23.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

. Оно, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 1195, 1954.
. Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглый, Укр. хим. ж., 19, 675, 1953.
. А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 12, 1427, 1957.
А. Н. Фрумкин, Сборник «Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955, Москва, стр. 402.
. В. К. Семенченко, J. phys. Chem., 112, 128, 1924.
. N. Bjerrum, Kgl. danske vid. selskab., Mat. fys. medd., 7, № 9, 1926.
. J. Sheppard, A. Wahl, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1020, 1957.
. V. La Mer, M. Kammer, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2662, 1935.

A POLAROGRAPHIC STUDY OF TEREPHTHALIC ACID

V. D. Bezuglyĭ and *E. Yu. Novik* (*Kharkov*)

Summary

In the paper the results are presented of an investigation into the polarographic behavi- of terephthalic acid on a dropping mercury electrode. Terephthalic acid has been found undergo reduction as the anion, its reduction potential being affected both by the na- e of the supporting electrolyte ions, in particular cations, as well as their concentra- n. The most well defined waves are obtained in the presence of polyvalent cations a^{++}, Mg^{++}).

The electroreduction of terephthalate is connected with ionic reactions in solution, ding to the formation of cationic bridges facilitating the supply of depolarizer particles the cathode. The possibility of employing the polarographic method for the quantita- e determination of terephthalic acid has been demonstrated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

XI. СИСТЕМА *o*-АНИЗИДИН-АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО

С. П. Мискиджьян

Ранее [1] нами было показано, что при взаимодействии алл лового горчичного масла с различными аминами протекаі две параллельные реакции, одна из которых приводит к образовани замещенной тиомочевины, а другая — к образованию соответствующе роданистоводородного аллиламина (с третичными аминами — родан стого аллиламмония). В настоящей статье приводятся результаты иссл дования взаимодействия аллилового горчичного масла с *o*-анизидино

Выбор такой системы определялся, с одной стороны, тем, что она сих пор еще не изучена, а с другой стороны, желанием выяснить во можность протекания обнаруженной нами реакции в данной систе и изучить влияние кислородного атома в боковой цепи молекулы ами на эту реакцию.

Экспериментальная часть

Аллиловое горчичное масло получено и очищено способом, описанн в наших прежних работах [1]. *o*-Анизидин был перегнан, и отобрана фра ция, кипящая при 219—220° (P = 730 *мм*). Очищенный таким образ *o*-анизидин имел слегка желтый цвет, d^{20} 1,093; n_D^{20} 1,5745. Смеси систе готовились по весу. При смешивании компонентов растворы через не торое время сильно разогревались, и спустя сутки большинство их затве девало. В связи с этим мы решили изучить диаграмму состояния систем В таблице приведены результаты измерения температуры плавлен растворов в зависимости от состава, вязкости и плотности при температ ре 70°. Нами также измерена удельная электропроводность размер системы; результаты этих измерений приведены в таблице, а на рисун приведена соответствующая изотерма.

Состав, мол. % аллил. горчичн. масла	Т. пл.	Вязкость, пуазы	Плотность	$\varkappa_{70}\cdot 10^3$	$\varkappa_{70}\cdot\eta_{70}\cdot 10^5$ до нагрева	[SCN⁻], % до нагрева	[SCN⁻], % посл нагре (46 ча
0	+5	0,0114	1,0584	0,010	0,011	—	—
10	—18	0,0167	1,0652	0,048	0,080	—	2,
20	+25	0,0237	1,0885	0,298	0,704	0,78	5,
30	+40	0,0375	1,0994	0,432	1,600	1,53	9,
40	+54	0,0863	1,1106	0,361	3,115	1,91	10,
48	58	0,1778	1,1190	0,231	4,108	2,08	10,
50	67	0,2219	1,1188	0,213	4,729	2,37	11,
53	64	—	—	0,158	—	2,39	10,
60	57	0,1448	1,1106	0,321	4,623	1,64	20,
70	49	0,0377	1,0852	0,953	3,593	—	11,
80	36	0,0129	1,0497	1,090	1,406	1,02	9,
90	16	0,0054	0,9955	1,22	0,666	0,63	8,
100	—	0,0040	0,9826	0,020	0,008	—	—

Все приведенные диаграммы имеют сингулярные точки и, следователь-
, свидетельствуют о том, что мы имеем дело с рациональной системой,
е. при взаимодействии аллилового горчичного масла с *о*-анизидином,
к и следовало ожидать [2, 3], в основном образуется замещенная тиомо-
зина.

Однако, как показали наши измерения, растворы этой системы обла-
ют значительной электропроводностью. Так, удельная электропровод-
сть растворов, содержащих 80 и 90°
л.% аллилового горчичного масла,
евышает $\varkappa_{70} > 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$.

Как известно, возникновение элект-
проводности в системах, образован-
х из непроводящих ток компонен-
в, объясняется образованием в них
единения, являющегося электроли-
м. В изучаемой нами системе образу-
щаяся аллил-*о*-анизидилтиомочевина
может являться электролитом. По-
му мы предположили, что в данной
стеме, как и в ранее нами изучен-
х [1], наряду с образованием заме-
нной тиомочевины образуется рода-
стоводородный аллил-*о*-анизидин, ко-
рый представляет собой электролит
обусловливает проводимость раство-
в системы.

Действительно, всеми качественны-
реакциями (с $FeCl_3$ и другими) нам
алось обнаружить ион SCN^- в рас-
орах этой системы. В связи с этим
ределена концентрация SCN^- в рас-
орах системы в зависимости от состава
тодом, описанным в наших прежних
ботах. В таблице приведены резуль-
ты этих измерений, а на рисунке со-
ветствующая диаграмма.

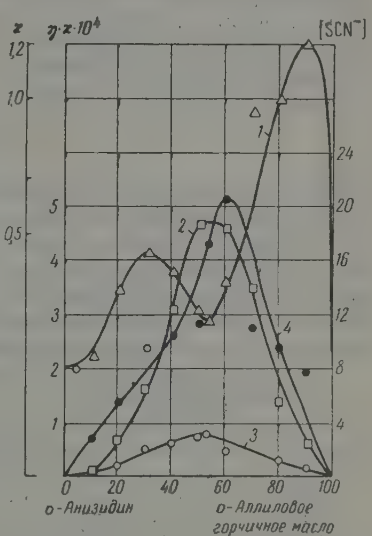


Рис. 1. *1* — изотерма электропроводности; *2* — кривая исправленной электропроводности; *3* — кривая зависимости концентрации SCN^- от состава (до нагрева); *4* — кривая зависимости концентрации SCN^- от состава (после нагрева в течение 46 час.)

На этом же рисунке приведена изотерма исправленной («приведенной»)
ектропроводности. Из сопоставления этих двух диаграмм легко заклю-
ть, что электропроводность в системе обусловлена образованием соеди-
ния, анионом которого является SCN^-.

Эти и некоторые другие данные, которые будут приведены ниже, дают
м основание считать, что при взаимодействии аллилового горчичного
сла с *о*-анизидином наряду с аллил-*о*-анизидилтиомочевиной образуется
данистоводородный аллил-*о*-анизидин по реакции:

$$C_3H_5NSC + C_6H_4(NH_2)(O-CH_3) \rightarrow \left[C_6H_4(O-CH_3)\overset{+}{N}H_2-CH_2-CH=CH_2\right][SCN^-].$$

Как и в ранее изученных нами системах, концентрация в растворах
стемы повышалась при нагревании их. На рисунке приведена кривая *4*
висимости концентрации SCN^- от состава смесей после нагревания их
течение 46 час. при 100 ± 5°. Соответствующие данные включены в таб-
цу.

Как видно из приведенных данных, при длительном нагревании кон-
нтрация роданистоводородного аллил-*о*-анизидина растет и в отдельных
есях достигает 20%, что указывает на то, что эта побочная реакция,
торая без нагрева протекает в очень незначительной мере (концентра-

ция роданистоводородного аллил-*о*-анизидина не превышает 2,5%), п нагревании протекает интенсивно.

Методом, описанным в наших работах [1], мы экстрагированием пол чили смесь, содержащую 68% роданистоводородного *о*-анизидина и п вергли ее электролизу в приборе для электролиза нашей конструкции [

Электролиз проводился в тех же условиях, которые указаны в наш прежних работах и при этом наблюдались те же явления.

Полученные данные по электролизу смеси подтверждают как про кание в данной системе параллельной реакции, приводящей к об зованию роданистоводородного аллил-*о*-анизидина, так и механизм электролитической диссоциации.

Выводы

1. Методами плавкости, вязкости, плотности и электропроводно изучена система *о*-анизидин — аллиловое горчичное масло. Установле что компоненты системы взаимодействуют между собой с образовани аллил-*о*-анизидинтиомочевины и роданистоводородного аллил-*о*-ани дина (в качестве продукта побочной реакции).

2. Показано, что электропроводность системы обусловлена образу щимся в системе роданистоводородным аллил-*о*-анизидином.

Львовский медицинский институт

Поступила 26.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 26, 1046, 1955; 27, 1755, 1957; 28, 1958; С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян, Ж. физ. химии, 31, 1 1957; С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко. Сообщ. ВХО им. Д Менделеева, вып. 1, 1953.
2. Н. С. Курнаков, Собр. избр. работ, т. 1, стр. 214—231, 1938.
3. A. W. Hofmann, Ber., 1, 26, 172; 1, 27, 1868.

ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN NON-AQUEOUS SYSTEMS

XI. THE SYSTEM *o*-ANISIDINE—ALLYLIC MUSTARD OIL

S. P. Miskidzh'yan *(L'vov)*

Summary

The system *o* - anisidine - allylic mustard oil has been investigated with the of the melting, viscosity, density and electroconductivity methods It has been found the components of the system interact with the formation of allyl-*o*-anisidyl-th rea and allyl -*o*- anisidyl thiocyanate (as side product).

The electroconductivity of the system has been shown to be due to allyl-*o*-anis thiocyanate.

Based on the ion transfer study a mechanism has been proposed for the electrol dissociation of this electrolyte.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА КАТИОНОВ В РАСПЛАВАХ $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ И $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$

В. И. Малкин и В. В. Покидышев

Измерениями электропроводности бинарных силикатных расплавов казано, что подвижность одновалентных катионов больше подвижности ухвалентных катионов [1].

Результаты измерений относительной подвижности ионов Na^{2+} и Ca^{2+} расплаве $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ [2] и ионов Na^+ и Ba^{2+} в расплаве $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ [3] свидетельствуют о том, что в расплавах с двумя катионами новалентные катионы движутся быстрее двухвалентных, при этом доля на Na^+ в переносе электричества различна в этих расплавах.

Представляется интересным измерить числа переноса катионов в рас-авах $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ с тем, чтобы сопоставить по-ижность иона Na^+ с подвижностью двухзарядных катионов различного диуса, имеющих электронную оболочку благородного газа.

Экспериментальная часть

Измерение чисел переноса осуществлялось описанным ранее методом [4] с исполь-ванием радиоактивных изотопов Na^{24} и Sr^{89}. В расплаве $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ измеря-ь только число переноса иона Na^+, а в расплаве $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$—числа перено- ионов Na^+ и Sr^{2+}.

Соотношение энергий излучения и периодов полураспада Na^{24} и Sr^{89} таково, что обно измерять радиоактивность силиката по Na^{24} и Sr^{89} при их одновременном сутствии в расплаве точно так же, как это осуществлялось при измерении чисел реноса ионов Na^+ и Ca^{2+} в расплаве $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$. Опыты проводились в ячей- из алунда при 1150—1200° С.

Числа переноса определялись по формулам, отражающим убыль радиоактивно- анолита при миграции катионов к катоду в предположении униполярной про-димости.

Эти формулы напишутся в следующем виде:

я расплава $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$

$$x_{Na} = \frac{\frac{p_{Na}}{Э_{Na}} \left[\frac{M}{k} \left(1 - \frac{I_{анол}}{I_{исх}} \right)_{Na} + Э_{Mg} + Э_O \right]}{1 - p_{Na} + \frac{p_{Na} Э_{Mg}}{Э_{Na}}}; \qquad (1)$$

я расплава $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$

$$x_{Na} = \frac{\frac{p_{Na}}{Э_{Na}} \left[\frac{M}{k} \left(1 - \frac{I_{анол}}{I_{исх}} \right)_{Na} + Э_{Sr} + Э_O \right]}{1 - p_{Na} + \frac{p_{Na} Э_{Sr}}{Э_{Na}}}; \qquad (2)$$

$$x_{Sr} = \frac{\frac{p_{Sr}}{Э_{Sr}} \left[\frac{M}{k} \left(1 - \frac{I_{анол}}{I_{исх}} \right)_{Sr} + Э_{Na} + Э_O \right]}{1 - p_{Sr} + \frac{p_{Sr} Э_{Na}}{Э_{Sr}}}, \qquad (3)$$

где x — число переноса катиона; p — весовая доля катиона в расплаве до опыта; Э грамм эквивалентный вес катиона; M — вес анолита в граммах после опыта; k — ко личество пропущенного электричества в фарадеях; $I_{исх}$ — исходная радиоактивнос расплава; $I_{анол}$ — радиоактивность анолита после опыта.

Индексы Na, Mg, Sr и O относятся к натрию, магнию, стронцию и кислороду со ветственно.

Результаты измерений в расплавах $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ предста лены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Расплав $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$

Пропущено электричества, фарадеи F	Вес анолита, *г*	$I_{исх}$, *имп/мин*	$I_{анол}$, *имп/мин*	x_{Na}
0,00980	14,00	2825	2572	0,92
0,00956	16,45	4003	3725	0,87
0,00925	16,55	4003	3748	0,84
0,00951	12,05	3730	3357	0,92
0,00916	14,25	3730	3427	0,91
0,00965	12,20	3730	3344	0,94
				Ср. 0,90

Таблица 2

Расплав $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$

Пропущено электричества, фарадеи F	Вес анолита, *г*	$(I_{исх})_{Na}$ *имп/мин*	$(I_{анол})_{Na}$ *имп/мин*	$(I_{исх})_{Sr}$ *имп/мин*	$(I_{анол})_{Sr}$ *имп/мин*	x_{Na}	x_{Sr}
0,00991	16,75	2321	2156	602	601	0,77	0,19
0,00963	16,80	2321	2151	602	600	0,80	0,20
0,00980	14,95	1826	1685	891	889	0,76	0,19
						Ср. 0,78	0,19

В табл. 3 для сопоставления представлены средние значения чис переноса в расплавах $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Sr$ $\cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$

Таблица 3

Расплав	Число переноса иона Na^+	Число переноса двухзарядного иона
$Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$	0,90	Не измерялось
$Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	0,70	0,35
$Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	0,78	0,19
$Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	0,87	0,11

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, в расплавах, содерж щих катион Na^+ и двухзарядный катион, число переноса иона Na^+ явля ся немонотонной функцией радиуса двухзарядного катиона.

Доля двухзарядного катиона в переносе электричества возрастает Mg^{2+} и Ca^{2+}, а затем падает от Ca^{2+} и Sr^{2+} и далее к Ba^{2+}.

Эти результаты могут быть объяснены следующим образом.

Подвижность катиона в силикатном расплаве зависит от его взаи действия с анионной сеткой, а в случае, когда в расплаве имеются д

да катионов,—от их взаимного влияния на состояние анионной сетки сплава.

Сила притяжения между катионом и кислородом зависит как от заряда тиона, так и от его радиуса. С уменьшением заряда и с увеличением диуса эта сила уменьшается. При этом может меняться доля кулонов-ого взаимодействия (процент ионной связи) и соответственно доля ко-лентной связи. По Паулингу [5] в связях Na—O, Ca—O, Sr—O, а—O доля ионного взаимодействия составляет приблизительно 80%, у связи Mg—O — около 73%.

Обладающий небольшим радиусом ион Mg^{2+} сравнительно сильно по-ризует кислород и более прочно связывается с анионной сеткой распла-. Поэтому в расплаве $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ доля иона Mg^{2+} в переносе элек-ичества весьма мала и соответственно число переноса иона Na^+ близко единице. Обладающий бо̀льшим радиусом ион Ca^{2+}, будучи менее проч-связанным с анионной сеткой, принимает значительно большее уча-ие в переносе электричества. Уменьшение чисел переноса двухзарядных тионов при дальнейшем увеличении их радиуса от Ca^{2+} к Sr^{2+} и Ba^{2+} жет быть обусловлено увеличением роли сил отталкивания с увеличе-ием размера катиона. Вследствие этого большие катионы, несмотря на лую прочность связи с анионной сеткой, обладают относительно неболь-ой подвижностью, так как им при движении необходимо совершать ачительную работу для преодоления сил отталкивания. Роль этих сил кислых силикатных расплавах отмечалась О. А. Есиным [6].

Естественно предположить, что влияние радиуса двухзарядного ка-она на распределение долей в переносе электричества между ионами Na^+ R^{2+} в первую очередь обязано изменению подвижности двухзарядного тиона с увеличением его радиуса. Однако не исключена возможность го, что с изменением радиуса двухзарядного катиона в состоянии расп-ава происходят такие изменения, которые сказываются на подвижности она Na^+.

Зависимость многих свойств силикатных расплавов и стекол от радиуса тиона носит весьма сложный характер. Известно [7], что активность слорода в стеклах определяется как прочностью связи катион — кисло-од, так и координационным числом катиона, вследствие чего зависимость ктивности кислорода от радиуса катиона немонотонна. Можно считать, о активность кислорода в силикатном расплаве тесно связана с состоя-ием анионной сетки, от которого в свою очередь зависит подвижность она Na^+.

Для определения величины и знака эффекта влияния радиуса катиона а состояние анионной сетки расплава, содержащего несколько катионов, еобходимо проведение специальных исследований. Можно полагать, о роль этого эффекта в распределении долей различных катионов в пе-еносе электричества через расплав является значительной.

Выводы

1. При помощи радиоактивных изотопов Na^{24} и Sr^{89} измерены числа ереноса ионов Na^+ и Sr^{2+} в расплавах $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot SrO \times 4SiO_2$.

2. Сопоставление результатов измерений чисел переноса в этих распла-ах с ранее полученными данными о числах переноса катионов в распла-ах $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ и $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ показывает, что доля двухзаряд-ого катиона в переносе электричества возрастает от Mg^{2+} к Ca^{2+}, а затем адает от Ca^{2+} к Sr^{2+} и далее к Ba^{2+}, и таким образом зависимость числа ереноса иона Na^+ от радиуса двухзарядного катиона не является моно-онной.

Институт металловедения
и физики металлов ЦНИИЧМ

Поступила
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. 'M. Bocris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomli son, Trans. Faraday Soc., 48, 75, 1952.
2. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов, Л. А. Шварцман, Докл. АН ССС 106, 491, 1956.
3. В. И. Малкин, В. В. Покидышев, Ж. техн. физики, 28, 1958.
4. В. И. Малкин, Л. А. Шварцман, Докл. АН СССР, 102, 961, 1955.
5. Л. Паулинг, «Природа химической связи», Госхимиздат, Москва — Ленингра 1947.
6. О. А. Есин, Успехи химии, 26, 1374, 1957.
7. G. S. Smith, G. E. Rindone, Glass Ind., 37, 437, 454, 456, 1956.

MEASUREMENT OF THE CATIONIC TRANSFERENCE NUMBERS IN $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ AND $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ MELTS

***V. I. Malkin* and *V. V. Pokidyshev* (Moscow)**

Summary

The transference numbers of Na^+ in the melt $Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$ and of Na^+ and Sr in the melt $Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$ have been determined with the aid of the radioactive isotop Na^{24} and Sr^{89}. The value for Na^+ in the first melt equals 0.90 and in the second 0.78; t value for Sr^{++} is 0.19.

A comparison of these results with previous data on the transference numbers cations in $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ and $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$ melts, where the values for the N ions were respectively 0.70 and 0.87 showed that the contribution of the bivalent cati to the transport of electricity is not a monotonous function of its radius. The contrib tion grows from Mg^{++} to Ca^{++} and then falls from Ca^{++} to Sr^{++} and further to Ba^{++}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА НА ТИТАНЕ ПРИ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

В. А. Дорин, Д. Н. Наследов и Ф. М. Тартаковская

На поверхности титана при определенных условиях образуется дву-кись титана с дефектной структурой. Известно, что двуокись титана дефектной структурой является электронным полупроводником, величи-а проводимости которого сильно зависит от степени восстановления, пределяющей количество дефектов в решетке [1—4].

Окисление титана происходит при нагревании на воздухе, в водяных арах и в кислороде.

Процесс окисления титана на воздухе изучался многими авторами в различных мпературных интервалах. Было установлено, что окалина, получающаяся при окис-ении титана на воздухе, состоит из различных окислов титана [5—7]. Некоторые из второв указывают, что процесс окисления титана на воздухе подчиняется параболи-ескому закону.

Изучение окисления титана в водяных парах производилось в интервале темпе-атур 700—1200° С Г. П. Лучкиным и Г. Г. Ильиным [8].

Кинетика окисления при давлении кислорода, близком к атмосферному, изучалась ядом исследователей [9—11]. В ряде работ изучалось окисление титана при давлени-х кислорода, близких к парциальному давлению кислорода в воздухе [12—14]. Гульб-ансен и Эндрью [15] окисляли титан при давлениях кислорода, находящихся в интер-але 0,76—76 *мм* рт. ст. и температурах 350—600°. Процесс окисления подчиняется па-аболическому закону, а температурная зависимость роста слоя — экспоненциально-у. Кинна и Кнор [7] изучали процесс окисления титана при давлениях кислорода —1000 *мм* рт. ст. и при температурах 800, 1000 и 1200°. Ими было установлено, что корость окисления титана в области исследованных давлений почти не зависит от дав-ения кислорода. Начиная лишь с давления 10 *мм* рт. ст., в сторону уменьшения, наб-одалось заметное снижение скорости роста слоя. Хикман и Гульбрансен [16] окис-ли титан в электронографе при давлении кислорода 1 *мм* рт. ст. в температурном ин-рвале 300—700°. При этом ими было установлено, что образовавшийся окисел пред-авляет собой TiO_2 со структурой рутила. Кониэнд [17] наблюдал образование TiO_2 TiO при окислении тонких пленок титана, нанесенных на скол кристалла каменной оли в вакууме при парциальном давлении кислорода примерно 10^{-2} *мм* рт. ст.

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов. Окисление титана роизводилось кислородом, освобождающимся при нагревании порошка вуокиси титана.

Образцами для окисления были пластинки титана толщиной 0,6 *мм* азмером 20 × 20 *мм*². Титан содержал не более 0,08% C, не более 08% N_2, не более 0,5% Fe + Ni и следы Cu. Окисление производилось пластинках титана, отожженных при 1000° в вакууме. Перед окисле-ием пластинки механически полировались, обезжиривались органиче-кими жидкостями и травились в водном растворе, содержащем 5% NaF 12% HCl.

Порошок двуокиси титана предварительно прокаливался в течение час. при 800°. Навеска такого порошка, равная 5 *г*, совместно с титано-ой пластинкой, изолированной в кварцевую коробочку, помещалась в квар-евую пробирку. Из пробирки откачивался воздух до 10^{-2} *мм* рт. ст. ри прогреве ее до 300°. После такого прогрева прибавки в весе пластинки е наблюдалось. Затем пробирка запаивалась и помещалась в нагретую ечь для проведения окисления.

В результате совместного прогрева порошка двуокиси титана с титаном последний покрывался слоем окисла. На рис. 1 приведена микрофотография среза слоя двуокиси титана, полученного при 850°. Для получения шлифа пластинка со слоем вваривалась в легкоплавкое стекло в откачанной ампуле. На фотографии металлический титан — светлый, а стекло — темное. Между ними находится слой TiO_2.

Для определения прироста веса окисляемого титана производилось взвешивание титановых пластинок до и после окисления *.

О к и с л е н и е т и т а н а в а н а т а з е. Процесс окисления титана происходил за счет кислорода, освобождающегося в результате нагревания порошка. Во время прогрева порошок двуокиси титана со структурой анатаза восстанавливался.

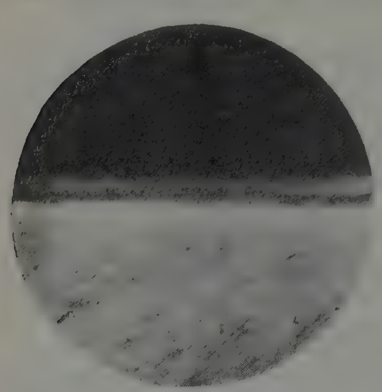


Рис. 1. Фотография среза слоя полупроводниковой двуокиси титана толщиной 10 μ. Увеличение 560 раз

В работе была определена зависимость прироста веса пластинки титана от времени окисления при 800 и 850°. Полученные данные изображены на рис. 2 в координатах прирост веса — время в степени $^1/_2$. Как видно из рисунка, прирост веса окисла подчиняется параболической зависимости.

Внешний вид слоев окислов зависел от температуры окисления. Например, в интервале температур 650—800° цвет окисла изменялся от светло-серого до темно-серого, а выше 850° окисел был темно-синим, темнеющим с увеличением температуры.

Рентгеновский анализ этих слоев показал, что двуокись титана со структурой рутила образовывалась до температур 850—900°.

При температурах окисления выше 900° слои окислов имели состав, отличный от двуокиси титана. Так, слой окисла при 1100° состоял из двух слоев разного цвета. Верхний слой имел темно-синий цвет, а нижний — темно-коричневый. Рентгенограммы этих слоев были разные. Более тонкий верхний слой представлял Ti_3O_5. Рентгенограмма вещества этого слоя совпадала с рентгенограммой Ti_3O_5, приводимой в работе [18]. Рентгенограмма вещества нижнего слоя отличалась от известных нам рентгенограмм окислов титана. Поэтому вещество с подобной рентгенограммой было синтезировано в достаточно больших количествах. При анализе этого вещества было установлено, что оно имеет также состав Ti_3O_5.

Определение прироста веса пластинок (ΔP), окисленных при различных температурах в течение 5 час., показало, что вес слоя окисла увеличивается с повышением температуры окисления. На рис. 3 представлено изменение прироста веса пластинки в зависимости от температуры. Процесс окисления в полулогарифмических координатах характеризуется двумя прямыми с различным наклоном. Прямая, соответствующая области температур 650—850°, отражает процесс реактивной диффузии, которая приводит к образованию слоя двуокиси титана со структурой рутила. Эту прямую можно описать уравнением

$$\Delta P = 600e^{-14000/RT}\ \text{мг}/\text{см}^2,$$

где ΔP — прирост веса пластинки при данной температуре, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Знание временно́й зав

* Ошибка взвешивания не превышала 0,2 *мг* на 8 *см*² поверхности титановой пластинки.

имости в данной области температур позволяет определить величину нергии активации, которая равна 28000 *кал/моль*. Полученная величина нергии активации близка к значениям энергии активации, которые олучены в работе [11] (32000 *кал/моль* для ненасыщенного кислородом итана) и в работе [15] (26000 *кал/моль*), где так же, как и в нашем слуае, наблюдались параболические зависимости роста слоя от времени.

Изменение наклона прямой в полулогарифмическом масштабе свидеельствует об изменении условий диффузии компонентов через слой окиса. По-видимому, образование окислов, отличных от двуокиси титана, зменяет условия диффузии, что приводит к другой температурной заисимости.

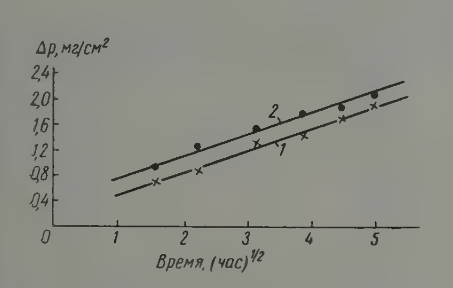


Рис. 2. Зависимость прироста веса титановых пластинок от времени прогрева: *1* — 800°; *2* — 850°

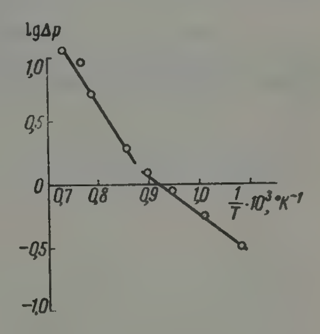


Рис. 3. Температурная зависимость прироста веса титановых пластинок

Было произведено измерение сопротивления и типа проводимости мaериала слоев, полученных в интервале температур 700—1100°. Двукись титана, которая получалась на титане, а также и низшие окислы мели электронную проводимость, что устанавливалось по знаку термо. д. с. При измерении сопротивления слоев одним электродом служила ама титановая пластинка, а друим — слой алюминия, нанесенный спарением в вакууме. Алюминий е образовывал запирающих слоев восстановленной двуокисью титаа, что, например, проявлялось в отутствие какой-либо асимметрии ока.

Температура, °С	Прирост веса, *мг/см²*	Изменение внешнего вида пластинки с изменением температуры окисления
700	0,22	Серо-голубой
800	0,68	Серо-голубой с фиолетовым оттенком
850	1,04	Фиолетовый
900	1,76	Темно-фиолетовый

Для сравнения электропроводноти материала, из которого состояли ти слои, было вычислено среднее дельное сопротивление. Толщина лоя была рассчитана, исходя из прироста веса пластины. Растворенный титане кислород не учитывался. На рис. 4 приведена зависимость среднего дельного сопротивления материала слоя от температуры, при которой тот слой получен. Приведенные данные отражают лишь характер измеения сопротивления материала, так как состав образовавшегося слоя кисла может быть неоднородным по толщине. Уменьшение сопротивления повышением температуры приготовления, по-видимому, вызвано разичной степенью отклонения от стехиометрии, которая с повышением емпературы увеличивается. Было найдено, что сопротивление материала есколько падало с увеличением времени приготовления слоя.

Окисление титана в рутиле. Окисление титана велось интервале температур 700—1100°. Прирост веса образцов удалось уста-

новить лишь в интервале температур 700—900°. Эти данные помещены в таблице.

При более высоких температурах часть образовавшегося на титане окисла испарялась и осаждалась на стенках кварцевой коробочки, что не позволяло установить истинный прирост веса пластинки. В таблице также приведено изменение цвета пластин с изменением температуры окисления.

Рентгеновским анализом было установлено, что двуокись титана со структурой рутила образуется на титановой пластинке лишь при 700°. При более высоких температурах происходит образование Ti_2O_3 со значительными количествами металлического титана.

Обсуждение результатов

Слои окислов, образующиеся на титане, представляют собой либо слои двуокиси титана с дефектами в анионной части решетки, либо низшие окислы. Образование таких слоев происходит за счет диффузии ионов

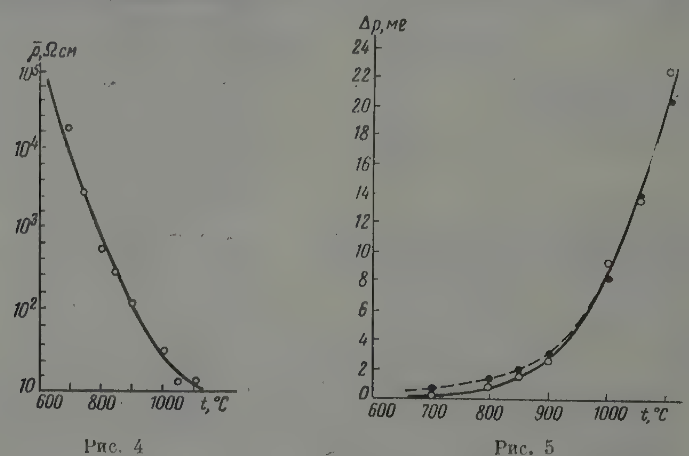


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость среднего удельного сопротивления материала полупроводникового слоя от температуры его приготовления

Рис. 5. Зависимость убыли веса 1 г порошка двуокиси титана (анатаза и рутила) от температуры нагревания (анатаз—пунктирная кривая, рутил—сплошная кривая)

кислорода к границе окисел — газ и ионов титана к границе окисел — металл. Причем значительная диффузия ионов титана происходит при температурах выше 1000° [7]. Ниже 1000° преобладает диффузия ионов кислорода. Выше показано, что слои двуокиси титана образовались в области температур 650—850°, т. е. в области температур, где преобладает диффузия ионов кислорода. Так как рост слоя происходит за счет диффузии ионов кислорода, то, возможно, наличие пустых мест в узлах кислородной части решетки облегчает диффузию ионов кислорода, а вместе с тем создает условия для образования окисного слоя. Известно, что из-за наличия дефектов в анионной части решетки двуокись титана имеет электронную проводимость. Поэтому, возможно, рост слоя при малых давлениях кислорода и наличие электронной проводимости у двуокиси титана являются факторами, сопровождающими друг друга.

Рост слоя окисла происходит при одновременном восстановлении порошка двуокиси титана. На рис. 5 приведено изменение веса двуокиси титана в зависимости от температуры нагревания. Убыль в весе анатаза определена по приросту веса титановой пластинки, а убыль в весе рутила — по весовому анализу восстановленного рутила (прирост веса тита-

новой пластинки в ампуле с рутилом примерно совпадает с убылью веса рутила). Наряду с кислородом, выделяющимся при разложении порошка двуокиси титана, в процессе окисления титана могут частично принять участие и адсорбированные газы. Из рис. 5 видно, что убыль в весе анатаза больше, чем рутила. Только при температуре выше 900° убыль в весе становится почти одинаковой. Как было найдено, это связано с тем, что анатаз выше этой температуры в вакууме переходит в рутил и дальнейшему восстановлению подвергается уже в виде рутила.

Различная убыль в весе восстановленных порошков указывает на то, что диссоциация анатаза и рутила в области температур ниже 900° не одинакова. Вследствие этого и давление кислорода тоже различно. Последнее обстоятельство, по-видимому, существенно влияет на строение и характер роста слоев, полученных в анатазе и в рутиле.

Также на строение и характер роста слоя, по-видимому, влияет способность титана поглощать в значительных количествах кислород (последний растворяется в титане до 14,5 вес.% [19]), причем такое поглощение может происходить за счет растворения окислов в титане [11, 13]. Растворение двуокиси титана имеет место и в случае слоев, полученных в ампулах с анатазом. Так, например, слой окисла толщиной около 10 μ после трехчасового прогрева при 1000° полностью поглотился титаном. Пластинка после такого прогрева становилась блестящей, а ее вес оставался без изменения.

Таким образом, при выяснении характера роста слоя необходимо учитывать как процесс наращивания слоя, так и процесс его растворения. Преобладание скорости одного процесса над другим определяет конечный продукт реактивной диффузии на поверхности титана. Если предположить, что одинаковая убыль в весе соответствует одинаковому давлению кислорода в ампуле, то на основании рис. 5 можно видеть, что одинаковое давление кислорода в ампуле с рутилом и в ампуле с анатазом имеет место при разных температурах. Почти одинаковые давления кислорода наблюдаются при 700° в ампуле с анатазом и при 800° в ампуле с рутилом. При рассматриваемом давлении на титане в ампуле с анатазом образуется слой TiO_2, тогда как в ампуле с рутилом такой слой не образуется. Так как при 800° поглощение кислорода в титане происходит сильнее, чем при 700°, то значительная часть взаимодействующего кислорода поглощается титаном, и при рассматриваемом давлении TiO_2 не может образоваться.

Наряду с окислением титана в TiO_2 проведен ряд опытов по окислению титана в окислах различных металлов, причем окислы титана, образующиеся на его поверхности, отличаются между собой по внешнему виду, по толщине слоя и по величине сопротивления. Поскольку в процессе нагревания окисла происходит процесс его диссоциации, то можно предполагать наличие в газовой фазе паров самого металла. Следовательно, можно ожидать, что таким путем можно вводить небольшие количества примесей металлов в слой двуокиси титана во время его образования.

Выводы

1. Исследовано окисление титана в газовой фазе, полученной при нагревании двуокиси титана в виде порошка. Эта газовая фаза характеризуется наличием в ней малых количеств кислорода. Окисление титана сопровождается значительным восстановлением порошка двуокиси титана.

2. При данных условиях окисления закон роста слоя двуокиси титана является параболическим, а температурная зависимость роста слоя подчиняется экспоненциальному закону.

3. Двуокись титана, полученная на титане, имеет электронный тип проводимости, величина которой зависит от температуры получения слоя.

Поступила
27.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Brekenrige, W. Hosler, Phys. Rev., **91**, 793, 1953.
2. Б. И. Болтакс, Ф. И. Васенин, А. Э. Салунина, Ж. техн. физики **21**, 532, 1951.
3. M. D. Earle, Phys. Rev., **61**, 56, 1942.
4. H. K. Henisch, Electrical Communication, **25**, 163, 1948.
5. В. И. Архаров, Г. П. Лучкин, Тр. ИФМУФАН СССР, вып. 16, 101, 1955
6. P. H. Morton, W. M. Baldwin, Trans. Amer. Soc. Met., **44**, 1004, 1952
7. W. Kinna, W. Knorr, Z. Metallkunde, **47**, 594, 1956.
8. Г. П. Лучкин, Г. Г. Ильин, ФММ, **2**, 521, 1956.
9. M. H. Davies, C. Z. Birchenall, J. Metals, **3**, 877, 1951.
10. A. E. Jenkins, J. Inst. Metals, **82**, 213, 1954.
11. M. Simnad, A. Spilners and O. Katz, J. Metals, **7**, 645, 1955.
12. L. S. Richardson, N. I. Grant, J. Metals, **6**, 69, 1954.
13. A. E. Jenkins, J. Inst. Metals, **84**, 1, 1954.
14. H. G. Carpenter, F. R. Reavell, Metallurgia, **39**, 63, 1948.
15. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Metals, **1**, 741, 1949.
16. J. W. Hickman, E. A. Gulbransen, Analyt. Chem., **20**, 158, 1948.
17. Conjeand, J. rech. Centre nat. rech. scient., 273, 1955.
18. Н. Е. Филоненко, В. Н. Кудрявцев, И. В. Лавров, Докл. АН СССР, **86**, 561, 1952.
19. E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Metals **45**, 1080, 1953.

THE PREPARATION OF TITANIUM DIOXIDE SEMICONDUCTOR ON TITANIUM AT LOW OXYGEN PRESSURES

V. A. Dorin, D. N. Nasledov and ***F. M. Tartakovskaya*** *(Leningrad)*

Summary

Metallic titanium has been oxidized at low oxygen pressures over the temperature range 650—1100° C. The low oxygen pressures were obtained by heating titanium dioxide powder. As a result of the oxidation a titanium dioxide layer was formed on the titanium. At temperatures ranging from 650 to 850° the layer was defective titanium dioxide of the structure of rutile. At 850—1100° C lower oxides were formed. All the oxides were semiconductors of the p - type. The growth of the layer with time was to obey a parabolic law and the temperature dependence to be of an exponential nature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 4

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. П. Отопков и А. М. Евсеев

За последнее время опубликован ряд статей [1—6], в которых обсу-дается вопрос о взаимосвязи между кристаллохимическими, физиче-кими и энергетическими характеристиками полупроводниковых соеди-ений. Хотя в этой области уже наметились определенные закономерности, е же необходимо дальнейшее изыскание связи характеристик полупро-дника с его физико-химическими свойствами. В частности, для ширины прещенной зоны полупроводника существует лишь одно правило, со-ласно которому в рядах полупроводниковых соединений, например, aP—GaAs—GaSb или AlSb—GaSb—InSb ширина запрещенной оны ΔE_0 уменьшается с увеличением атомного веса изменяющегося ком-онента [3]. Следует указать также на отмеченные в работах Б. Ф. Ормон- [4] и Н. Горюновой [5, 6] некоторые закономерности в изменении ΔE_0 группе соединений со структурой типа цинковой обманки.

Для определения более явной зависимости ширины запрещенной оны от свойств твердого тела мы исходили, во-первых, из предположе-ия А. Ф. Иоффе [7] об определении структуры уровней и ширины запре-енной зоны ближним порядком в расположении атомов. Далее, войства полупроводников зависят от характера сил, действующих между томами. Для учета этих сил в кристалле с любым типом химической связи ы воспользовались атомной энергией образования соединений, которая пределяется для процесса:

$$A_pB_q \rightarrow p\,A + q\,B + W,$$

ри расчете на один моль соединения. Очевидно,

$$W = \Delta H\,\text{обр} + p\,\Delta H_A + q\Delta H_B,$$

е $\Delta H_{\text{обр}}$ — теплота образования моля соединения A_pB_q из элементов конденсированном состоянии по реакции:

$$p\,[A] + q\,[B] \rightarrow [A\,p\,B\,q] + \Delta H_{\text{обр}}.$$

ΔH_A и ΔH_B — теплоты испарения элементов с образованием одноатом-го пара.

Можно ожидать, что энергия атомизации для определенных групп ве-еств, в пределах какого-либо группового признака, является функцией па связи, с непрерывным переходом от металлической до ионной или валентной. С другой стороны, величина ΔE_0 в полупроводниках также вляется функцией типа связи. По-видимому, между энергией атомизации шириной запрещенной зоны в полупроводниках должно существовать екоторое соответствие.

Для проверки этого предположения мы воспользовались литературны-и данными о величине ширины запрещенной зоны у интерметаллических олупроводниковых соединений [3, 7] и сопоставили их с вычисленными

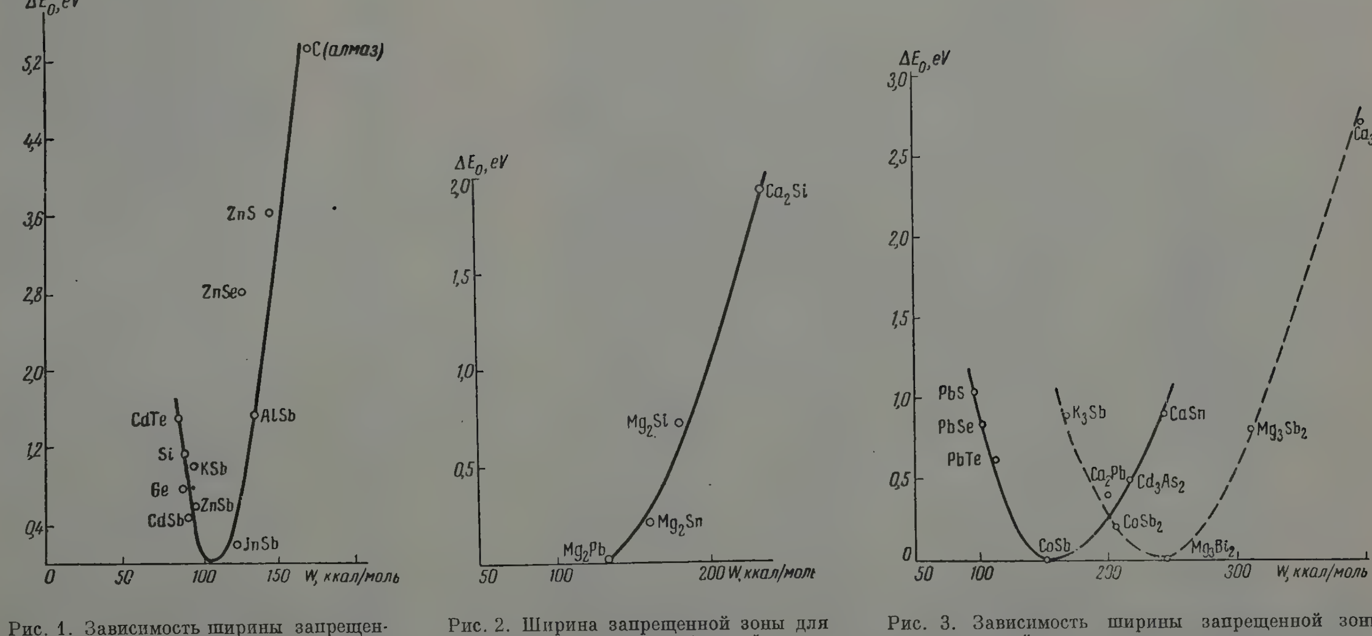


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны для соединений со структурой цинковой обманки от энергии атомизации

Рис. 2. Ширина запрещенной зоны для соединений со структурой антифлюорита, координационное число аниона — 8, в зависимости от энергии атомизации

Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны для соединений, характеризуемых координационным числом аниона — 6 и 7, от энергии атомизации

основе данных Коттрела [8] и Кубашевского [9, 10] атомарными энергиями образования этих соединений, сгруппировав их по признаку равенства координационных чисел, т. е. по признаку ближнего порядка расположении атомов.

Литературные данные о величине ΔE_0 сильно различаются у различных авторов. Для единообразия мы воспользовались данными в основном одного литературного источника [3].

Среди интерметаллических соединений, удовлетворяющих правилам валентности, в первую очередь выделяются группы со структурой цинковой обманки и антифлюорита. В соединениях типа ZnS каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта. На рис. 1 показана эмпирическая зависимость ширины запрещенной зоны от энергии атомизации. Наблюдается одна оптимальная кривая, у которой имеются две ветви. Казалось бы, что ширина запрещенной зоны зависит от энергии, приходящейся на одну связь элементарной ячейки кристалла. В этом случае величина энергии атомизации для Ge, Si и C (алмаза) должна быть умножена на два для сравнения с соединениями AB, и точки для простых веществ не укладываются на кривую рис. 1. Но если эмпирически устанавливать зависимость между шириной запрещенной зоны и энергией атомизации, рассчитанной на один моль или молекулу, то и германий, и кремний, и алмаз подчиняются найденной закономерности. Этот факт заслуживает дальнейшего изучения и истолкования.

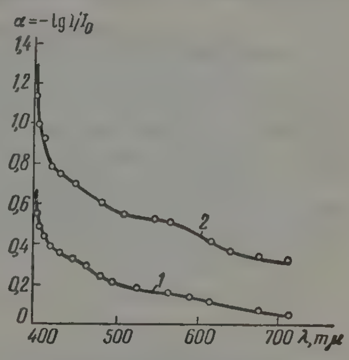


Рис. 4. Коэффициент поглощения для соединения Ca_3Sb_2 · *1* — l_1; *2*—l_2

На рис. 2 изображена кривая для соединений, имеющих структуру антифлюорита, причем эти соединения почти все укладываются на правой ветви кривой V-типа.

На рис. 3 изображена зависимость ширины запрещенной зоны от энергии атомизации для соединений со структурой, характеризуемой координационным числом аниона, равным 6 и 7.

Считая возможным на основе найденной эмпирической закономерности предсказывать энергетические характеристики интерметаллических полупроводниковых соединений, мы определили ширину запрещенной зоны для соединений Ca_3Sb_2. Теплота атомизации этого соединения составляет 395 *ккал/моль*, а по структуре это соединение, вероятно, изоморфно с Mg_3Sb_2. Таким образом, ожидаемая ширина запрещенной зоны должна составлять величину порядка 2,6—2,8 eV. Нами был измерен коэффициент поглощения видимого света для Ca_3Sb_2, полученного путем напыления тонкого слоя на стекло в вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст.).

Измерения производились на спектрографе ИСП-51 с фотометрической приставкой. Коэффициент поглощения, как видно на рис. 4, резко возрастает в области длин волн 400 mμ. Экстраполяцией возрастающей ветви α к нулю ширина запрещенной зоны оценена в 2,75 eV. Полупроводниковые свойства соединения Ca_3Sb_2, как это видно из рис. 3, также отвечают найденной закономерности. Таким образом энергетические характеристики полупроводника в первую очередь зависят от ближнего порядка в расположении атомов и непосредственно связаны с типом химической связи, которая может быть охарактеризована энергией атомизации.

Выводы

1. Найдена эмпирическая закономерность в изменении ширины запр щенной зоны в зависимости от энергии атомизации для интерметаллич ских полупроводниковых соединений. Эта зависимость имеет оптимал ный характер.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Регель, Вопросы теории и исследования полупроводников и процесс полупроводниковой металлургии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 12.
2. Н. А. Горюнова, Вопросы теории и исследования полупроводников и пр цессов полупроводниковой металлургии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр 2
3. L. Pincherle, J. Radcliff, Advances Phys., 5, 271, 1956.
4. Б. Ф. Ормонт, Ж. неорган. химии, 3, 1281, 1958.
5. Н. А. Горюнова, Изв. АН СССР, Сер. физ., 21, 120, 1957.
6. Б. Ф. Ормонт, Н. А. Горюнова, И. Н. Агеева, Н. Н. Федоро Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 133, 1957.
7. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1956.
8. Т. Коттрел, Прочность химической связи, ИИЛ, Москва, 1956.
9. O. Kubaschewski a. J. A. Catterall, Termochemical data of allo London, New York, 1956.
10. О. Кубашевский и Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, Моск

THE HEAT OF FORMATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF INTERMETALLIC SEMICONDUCTORS

P. P. Otopkov* and *A. M. Evseev* *(Moscow)

Summary

The atomization energy of intermetallic semiconductors has an optimum in its depe dence upon the width of the forbidden semiconductor region within the limits of a sin structural group characterized by near order.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*. XXXIV 1960 № 4

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТОВ КАЛЬЦИЯ, МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. А. Яковлева и Т. Н. Резухина

Настоящая работа является продолжением исследований термодина-ических свойств вольфраматов и молибдатов двувалентных металлов, ключающим измерение равновесий восстановления их водородом, тепло-мкостей при высоких температурах и теплот образования.

Обзор данных, полученных на основании измерения равновесий, при-еден в [1]; данные по теплоемкостям даны в [2,3].

Экспериментальная часть

Вольфрамат кальция готовился прокаливанием в платиновой чашечке тщательно еремешанной смеси эквивалентных количеств $CaCO_3$ и WO_3. Вольфрамовый ангид-ид получался прокаливанием до постоянного веса при 700—750° вольфрамовокислого ммония (препарат марки «ч. д. а.» был перекристаллизован). $CaCO_3$ приготовлялся из $a(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2CO_3$ (оба препарата были марки «х.ч.»), сушился и прокаливался при эмпературе до 400°.

Прокаливание эквивалентной смеси $CaCO_3$ и WO_3 велось сначала при температуре иже 800° во избежание улетучивания WO_3. Когда реакция в основном заканчивалась проба на WO_3 в аммиачной и на CaO в уксуснокислой вытяжках), температура прока-ивания поднималась до 1000—1100° С. Химического анализа $CaWO_4$ не делалось, так ак критерием соответствия химического состава соли формуле служило отсутствие VO_3 в аммиачной и CaO в уксуснокислой вытяжках.

Вольфраматы марганца и кобальта готовились осаждением растворов $MnSO_4$ и $o(NO_3)_2$ эквивалентным количеством раствора K_2WO_4. Все исходные соли были арки «ч.д.а.» и, кроме того, перекристаллизовывались.

Осадки полученных вольфраматов тщательно промывались сначала декантацией, затем на фильтре, сушились и прокаливались в вакууме. Проведенный с точностью ± 0,2—0,3% химический анализ (анализ на марганец, кобальт и вольфрам прово-ился по [4]) показал, что полученным соединениям отвечают формулы нормальных ольфраматов.

Средняя удельная теплоемкость измерялась в температурном интер-але 573—1073° К (нижняя температура всегда была около 294° К) методом мешения в массивном калориметре. Подробное описание методики работы калориметрической установки дано в [2] и [5].

Исследуемое вещество помещалось в платиновую ампулу и нагрева-ось в электрической вертикальной трубчатой печи, расположенной над алориметром. Калориметром служил медный блок, температура ко-орого измерялась платиновым термометром сопротивления при помощи ермометрического моста с точностью ±0,0001 Ω или 0,001°.

Тепловое значение калориметра определялось электрическим методом точностью ±0,1% и было равно 2849 *кал*/Ω. Теплоемкость соли определя-ась по разности между количеством тепла, внесенным в калориметр агретой ампулой с солью и нагретой пустой ампулой, причем опыты пустой и наполненной ампулами делались в одинаковых условиях. оспроизводимость параллельных опытов была 0,05—0,2%. Перед на-алом работы установка была проверена по KCl (эталон при измерении еплоемкостей). С точностью ±0,1% наши данные по KCl совпадают наиболее надежными литературными данными [6].

В таблице приведены усредненные для каждого исследованного интервала температур результаты измерения теплоемкости $CaWO_4$, $MnWO_4$ и $CoWO_4$.

Навеска * соли, *г*	Температурный интервал, в котором измерялась теплоемкость, °K	Подъем температуры калориметра, выраженный величиной сопротивления платинового термометра**, Ω	Количество тепла, внесенного солью в калориметр, *кал* 15°	$\overline{C}_p$ оп	$\overline{C}_p$ расч
		$CaWO_4$			
8,0670	673,4—294,0	0,1186	337,9	0,1104	0,1104
	773,1—294,2	0,1523	433,9	0,1123	0,1123
	873,4—294,6	0,1870	532,8	0,1141	0,1142
	974,0—294,7	0,2232	635,9	0,1160	0,1161
	1073,5—294,8	0,2604	741,9	0,1181	0,1180
		$MnWO_4$			
10,6200	574,4—293,3	0,1077	306,8	0,1031	0,10345
	673,3—293,8	0,1493	425,4	0,10555	0,1055
	729,5—294,0	0,1730	492,9	0,1066	0,1066
	773,4—294,2	0,1927	549,0	0,1079	0,1075
	823,8—294,5	0,2143	610,5	0,1086	0,1085
	873,4—294,8	0,2363	673,2	0,10955	0,1095
	923,5—294,7	0,2594	739,0	0,1107	0,1105
	973,8—295,1	0,2819	803,1	0,1114	0,1115
	1073,7—295,6	0,3288	936,8	0,1133	0,1136
		$CoWO_4$			
10,5065	673,8—294,2	0,15215	432,6	0,1085	0,1083
10,5172	773,4—293,7	0,1956	557,3	0,1104	0,1101
10,5065	873,8—294,8	0,2388	679,0	0,1116	0,1120
10,5065	923,7—294,6	0,2630	747,8	0,1131	0,1130
10,5172	974,3—294,8	0,2852	812,5	0,1137	0,1139
10,5065	999,0—294,8	0,30185	861,1	0,1165	0,1165
10,5065	1025,2—294,6	0,3154	896,8	0,1169	0,1169
10,5065	1074,1—294,8	0,3390	963,9	0,1177	0,1177

* Поправка на взвешивание в пустоте не вводилась, так как плотности изученных вольфраматов близки к плотности латуни.

** В приведенную величину введены поправки на теплообмен калориметра-блока с окружающей средой и на тепловое значение пустой ампулы.

Из рис. 1 видно, что у $CaWO_4$ и у $MnWO_4$ во всем изученном интервале температур теплоемкость меняется линейно с температурой. У $CoWO_4$ до 973° K C_p также является линейной функцией T, но в температурном интервале 973—999° K имеется фазовое превращение, после чего теплоемкость, став больше по абсолютной величине, опять меняется линейно, причем наклон обеих прямых приблизительно одинаков. Это дало возможность, построив по нашим опытным данным графически зависимость $\Delta H_T - \Delta H_{294}$ (для одного моля $CoWO_4$) как функцию T и экстраполируя прямые для 1-й и 2-й модификаций к середине неизученного интервала, т. е. к 986°, найти разницу в мольных энтальпиях модификаций, а, следовательно, теплоту перехода, равной 445 *кал/моль*.

Ниже приводятся полученные методом наименьших квадратов уравнения, связывающие среднюю удельную $\overline{c}_p$ и среднюю мольную $\overline{C}_p$ теплоемкость вольфраматов с температурой:

$$CaWO_4 \begin{cases} \overline{c}_p = 0{,}09756 + 1{,}9005 \cdot 10^{-5}\, T \\ \overline{C}_p = 28{,}09 + 5{,}472 \cdot 10^{-3}\, T \end{cases}$$

$$MnWO_4 \begin{cases} \overline{c}_p = 0{,}09183 + 2{,}0245 \cdot 10^{-5}\, T \\ \overline{C}_p = 27{,}805 + 6{,}130 \cdot 10^{-3}\, T \end{cases}$$

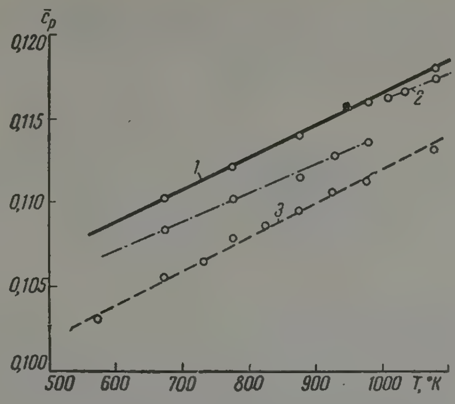


Рис. 1. Средняя удельная теплоемкость: 1 — $CaWO_4$, 2 — $CoWO_4$, 3 — $MnWO_4$

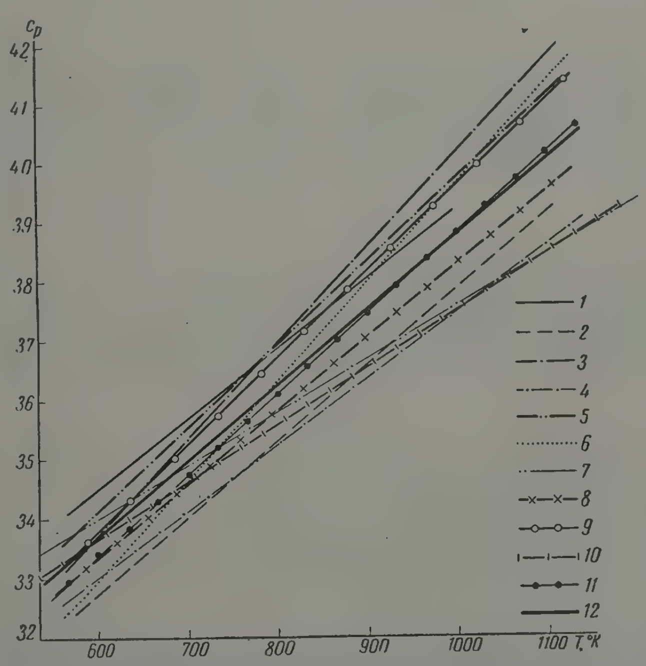


Рис. 2. Зависимость истинной молярной теплоемкости некоторых молибдатов и вольфраматов от температуры: 1—$CoWO_4$, 2 — $MgMoO_4$, 3 — $NiWO_4$, 4 — $CaWO_4$, 5 — $CdWO_4$, 6 — $ZnWO_4$, 7 — $SrWO_4$, 8 — $MnWO_4$, 9 — $SrMoO_4$, 10—$PbWO_4$, 11 — $BaMoO_4$, 12 — $C_{p\,Me^{II}XO_4}$ (где X = Mo, W) $= 26{,}10 + 0{,}0126\,T$

$$CoWO_4 \begin{cases} \text{1-я модификация} \\ \bar{c}_p = 0{,}09553 + 1{,}889 \cdot 10^{-5}\,T \\ \bar{C}_p = 29{,}31 + 5{,}797 \cdot 10^{-3}\,T \\ \text{2-я модификация} \\ \bar{c}_p = 0{,}10015 + 1{,}6335 \cdot 10^{-5}\,T \\ \bar{C}_p = 30{,}73 + 5{,}012 \cdot 10^{-3}\,T \end{cases}$$

Истинные удельные c_p и мольные C_p теплоемкости вольфраматов нах дились из средних по уравнению $\bar{C}_p\,(T - T_1) = \int_{T_1}^{T} C_p\,dT$.

Ниже приведены полученные для них уравнения:

$$CaWO_4 \begin{cases} c_p = 0{,}09197 + 3{,}8010 \cdot 10^{-5}\,T \\ C_p = 26{,}48 + 10{,}945 \cdot 10^{-3}\,T \end{cases}$$

$$MnWO_4 \begin{cases} c_p = 0{,}08587 + 4{,}0490 \cdot 10^{-5}\,T \\ C_p = 26{,}00 + 12{,}26 \cdot 10^{-3}\,T \end{cases}$$

$$CoWO_4 \begin{cases} \text{1-я модификация} \quad c_p = 0{,}08997 + 3{,}7788 \cdot 10^{-5}\,T \\ \qquad\qquad\qquad\quad C_p = 27{,}60 + 11{,}59 \cdot 10^{-3}\,T \\ \text{2-я модификация} \quad c_p = 0{,}09534 + 3{,}267 \cdot 10^{-5}\,T \\ \qquad\qquad\qquad\quad C_p = 29{,}25 + 10{,}02 \cdot 10^{-3}\,T \end{cases}$$

На рис. 2 изображена в изученном интервале температур истинная мол ная теплоемкость ряда исследованных нами вольфраматов и молибдато ($CaWO_4$, $MnWO_4$, $CoWO_4$, $BaMoO_4$, $NiWO_4$, $ZnWO_4$, $SrWO_4$, SrMoO $CdWO_4$, $PbWO_4$, $MgMoO_4$). Как видно, мольные теплоемкости соединени общей формулы $MeMoO_4$ и $MeWO_4$ довольно близки; с точностью ±3—5 в температурном интервале 300—1100° К они охватываются уравнение

$$C_p = 26{,}10 + 0{,}0126T.$$

По-видимому, это уравнение является достаточно пригодным для все вольфраматов (VI) и молибдатов (VI) двувалентных металлов и може быть использовано в соответствующих расчетах.

Авторы выражают благодарность проф. С. М. Скуратову за ряд ценны указаний, использованных при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Измерены средние удельные теплоемкости вольфраматов кальци марганца и кобальта в интервале 294—1073° К.

2. Даны уравнения для средней и истинной теплоемкости этих вещест

3. Найдено, что $CoWO_4$ в температурном интервале 973—1000° претерпевает полиморфное превращение и определена теплота этого пр вращения.

4. Дано уравнение для истинной мольной теплоемкости, которое м жет быть использовано для оценки теплоемкости при температурах 294- 1073 неизученных вольфраматов и молибдатов общей формулы MeMo(и $MeWO_4$ при условии, если у них нет полиморфных превращений.

Поступила
30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, И. А. В сильева, Р. Д. Куршакова, Вестн. МГУ, серия математики, механ ки, химии и физики, № 4, 1957.
2. Л. А. Жаркова, Т. Н Резухина, Ж. физ. химии, 31, 2278, 1957.
3. Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 32, 2233, 1958.

. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, Москва, 1957.
. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
. С. М. Скуратов и С. А. Лапушкин, Ж. общ. химии, 21, 2217, 1951.

THE HEAT CAPACITIES OF CALCIUM, MANGANESE AND COBALT TUNGSTATES (VI)

R. A. Yakovleva* and *T. N. Rezukhina* *(Mo cow)

Summary

The mean heat capacities of calcium, manganese and cobalt tungstates have been de-rmined over the temperature range 294—1063° K. Equations have been presented for e mean and true heat capacities of the compounds. $CoWO_4$ has been found to undergo polymorphous transformation over the temperature range 973—1000° and the heat the transformation has been determined.

An equation has been presented for the true molar heat capacity, that may be used to aluate the heat capacities of unknown tungstates and molybdates of the general formu- $MeWO_4$ and $MeMoO_4$ at temperatures from 294—1073°, provided no polymorphous ansformations take place.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ АДСОРБИРОВАТЬСЯ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, В. А. Петухова и Б. А. Казанский

При адсорбционном разделении бензинов и лигроинов методом выте нительной хроматографии на силикагеле мы наблюдали изменение пок зателя преломления ароматической части при ее десорбции, что указ вает на различную способность отдельных ароматических углеводород адсорбироваться в этих условиях.

В литературе по этому поводу приводятся неоднозначные указания. Извест правило Гурвича [1], согласно которому тенденция разных веществ к адсорбции раствора растет с увеличением их молекулярного веса. С другой стороны, Финк, Лı ис и Вейс [2] нашли, что алкилбензолы разного молекулярного веса и строения оди ково адсорбируются на силикагеле из 20%-ных по объему растворов их в изоокта они установили также, что толуол в одинаковой степени адсорбируется из его раст ров в разных парафиновых углеводородах и слабее — из его раствора в метилциклог сане. Наконец, Мэйр [3—6] с соавторами нашли, что адсорбция разных алкилбензол на силикагеле уменьшается с удлинением *н*-алкильной боковой цепи или при перехо от полиалкилбензола к изомерному моноалкилбензолу.

В настоящей работе изучалась относительная способность бензола различных алкилбензолов адсорбироваться из растворов на мелкопор стом силикагеле. Исследование проводилось методом адсорбционн хроматографии двумя способами: фронтальным анализом 10% (в мольн долях) растворов различных ароматических углеводородов в *н*-гепта в присутствии одного и того же количества силикагеля одной и той марки и способом вытеснительной хроматографии равнообъемных бина ных смесей различных ароматических углеводородов; в последнем случ можно было судить непосредственно об относительной адсорбируемос каждого из компонентов смеси и приблизительно о возможности их отд ления друг от друга.

Кроме того, были поставлены опыты для определения способнос толуола адсорбироваться на силикагеле из 10 мол.% растворов е в различных парафиновых и полиметиленовых углеводородах; было уст новлено, что природа растворителя влияет на адсорбцию ароматическо углеводорода.

Экспериментальная часть

Исходные углеводороды синтезировались; если брались продажные, то они подве гались тщательной очистке. Каждый из углеводородов перегонялся на высокоэффе тивной колонке и затем хроматографировался на силикагеле, причем фильтраты первой до последней капли имели одинаковый показатель преломления, что свидете ствовало об их полной однородности. Физические свойства углеводородов, приведенн в табл. 1, близки к опубликованным в литературе для наиболее чистых образцов [

Все опыты проведены на мелкопористом силикагеле одной партии марки КСМ В скресенского химкомбината им. Куйбышева. Силикагель измельчался в фарфоров шаровой мельнице, просеивался через сита сортово-саржевого типа с отбором зер между 100—200 меш, промывался горячей дистиллированной водой, сушился снача при 60°, а затем при 152—155° в сушильном шкафу в течение 6 час. При такой обраб ке поверхность силикагеля оставалась гидратированной и проявляла максимальну адсорбционную активность по отношению к бензолу; в случае понижения активнос она восстанавливалась описанным ранее способом [8]. Структурная характеристи

иликагеля, измеренная И. Е. Неймарком с сотрудниками, которым мы выражаем здесь шу признательность, такова: кажущийся уд. вес $\approx$ 1,21 *г/см*^{3}; истинный уд. вес $\approx$ 2,15 *г/см*^{3}; суммарный объем пор $\approx$ 0,36 *см*^{3}; объем микропор $\approx$ 0,21 *см*^{3}; объем пе- ходных пор $\approx$ 0,12 *см*^{3}; удельная поверхность $\approx$ 450 *м*^{2}/*г*.

Опыты проводились в адсорбционной колонке (ср. [8]) из двух секций: верхней 0 *мм* $\times$ 22 *мм* и нижней 730 *мм* $\times$ 10 *мм*. Высота столба силикагеля составляла 0 *мм*. Температура воды в охлаждающей рубашке 10—12°. Вытеснение адсорбирован- ых углеводородов проводилось этиловым спиртом при атмосферном давлении. Скорость ильтрации была 5—15 *мл/час* в зависимости от вязкости вытекающей жидкости. Наб- юдение за хроматографическим разделением осуществлялось путем измерения пока- теля преломления капли фильтрата на рефрактометре Аббе через каждые 0,5 *мл* бъем капли 0,02 *мл*).

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип., °С, 760 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Потенциал ионизации	Дипольн. момент $\mu\cdot10^{18}$
ензол	80,1	1,5011	0,8788	9,24	0
олуол	110,6	1,4968	0,8669	8,92	0,37
Ксилол	144,5	1,5052	0,8801	8,3	0,52
Ксилол	139,1	1,4972	0,8641	8,3	0,37
Ксилол	138,5	1,4958	0,8612	8,3	0
илбензол	136,3	1,4958	0,8671	8,75	0,58
езитилен	164,7	1,4994	0,8652	8,1[15]	0
зопропилбензол	152,5	1,4912	0,8619	8,6	0,75
Пропилбензол	159,2	1,4920	0,8620	—	0,65
торичнобутилбензол	—	1,4902	0,8624	—	—
Этил-*м*-ксилол	183,7	1,4981	0,8642	—	—
Бутилбензол	183,2	1,4897	0,8603	—	—
Гексилбензол	126,8—9/39 *мм*	1,4866	0,8574	—	—
3,5-Триэтилбензол	216,0	1,4958	0,8621	—	0,1
Пентан	36,1	1,3573	0,6263	10,55	0,(
зопентан	28,1	1,3535	0,6199	10,1	—
иклопентан	49,3	1,4062	0,7454	—	0,(
Гексан	68,8	1,3749	0,6595	10,43	0
Гептан	98,4	1,3878	0,6838	10,35	0
Октан	125,6	1,3974	0,7027	10,24	0
зооктан	99,2	1,3913	0,6918	—	0
Нонан	150,4	1,40545	0,71765	10,21	0
иклогексан	80,7	1,4262	0,7784	—	0,0
етилциклогексан	100,9	1,4231	0,7692	—	0

Результаты опытов по определению адсорбции различных алкилбензо- ов из растворов в *н*-гептане, приведенные в табл. 2, являются средними з двух и большего числа опытов для каждого раствора. В опыт бралось

Таблица 2

	$a\cdot10^2$, мол		$a\cdot10^2$, мол
Бензол	14,1	*п*-Ксилол	12,7
Толуол	13,7	Изопропилбензол	11,4
Этилбензол	13,0	*н*-Бутилбензол	10,4
о-Ксилол	12,7		

0 *г* силикагеля и 25 *мл* 10 мол.% раствора ароматического углеводорода *н*-гептане. Адсорбционная способность углеводорода a выражалась молях на 100 *г* силикагеля и вычислялась по формуле:

$$a = \frac{10mnd}{(100-n)M},$$

где m — количество выделившегося чистого *н*-гептана в миллилитра n — содержание ароматического углеводорода в растворе в объемн. % d — уд. вес ароматического углеводорода (d_4^{20}); M — его молекулярны вес.

Точность определения a составляет около 1%.

Из данных табл. 2 видно, что адсорбируемость алкилбензолов различна

Этим же способом определялась адсорбируемость толуола из его ра творов в разных углеводородах. Результаты этих опытов приведен в табл. 3. Количества силикагеля и растворов те же; концентрация толуол также была равна 10 мол. %.

Таблица 3

Растворитель	$a \cdot 10^2$, мол	Растворитель	$a \cdot 10^2$, мол
н-Пентан	12,8	Изооктан	13,5
Изопентан	13,7	*н*-Нонан	14,4
н-Гексан	13,3	Циклопентан	11,4
н-Гептан	13,7	Циклогексан	13,0
н-Октан	13,6	Метилциклогексан	12,9

Из данных табл. 3 следует, что адсорбция толуола зависит от природ растворителя: она немного увеличивается с удлинением и, по-видимому с разветвлением цепи парафинового углеводорода-растворителя и умен шается при замене парафина на циклопарафин с тем же числом атомо углерода. Такое влияние природы растворителя связано с тем, что сам растворители по-разному адсорбируются на силикагеле: циклопарафи сильнее парафинов, циклопентан сильнее циклогексана, а адсорбция п рафинов уменьшается с удлинением и разветвлением цепи; последни вывод согласуется с данными Хиршлера и Эмона [9].

Наибольшее число опытов было проведено с равнообъемными бина ными смесями различных ароматических углеводородов методом выте нительной хроматографии. Результаты этих опытов приведены в табл. некоторые хроматограммы — на рисунке. В этой таблице концентраци c_1 и c_2 сильнее адсорбирующегося углеводорода A в первой и последне каплях фильтрата, определены по формуле:

$$c = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2},$$

где c — содержание углеводорода A в объемн. %, n_1, n_2 и n — п казатели преломления соответственно исходных углеводородов A и и капли фильтрата.

Опыт с каждой бинарной смесью углеводородов проводился по несколь ку раз. Воспроизводимость определений иллюстрируется данными табл.

Разность концентраций сильнее адсорбирующегося углеводорода ($c_2 - c_1$), приведенная в столбце 6, очень условно может характериз вать степень обогащения фильтрата углеводородом A. В некоторых сл чаях можно было констатировать выделение с поверхности силик геля исходных углеводородов A и $Б$ в чистом виде; их выходы, прив денные в столбцах 7 и 8, вычислены по графикам соответствующих хр матограмм.

Результаты, полученные в настоящей работе, безусловно указыва на существование различия в адсорбции на силикагеле изученных алки бензолов. При этом их адсорбция уменьшается с увеличением молек лярного веса.

На основании полученных данных ароматические углеводороды уменьшению их адсорбции на силикагеле можно расположить в так

Таблица 4

№ опыта	Углеводороды: адсорбир. сильнее (*А*)	Углеводороды: адсорбир. слабее (*Б*)	Концентр. *А*, объемн. %: в 1-й капле (c_1)	Концентр. *А*, объемн. %: в последней капле (c_2)	$c_2 - c_1$	Выход чистых компонентов: объемн. % (*А*)	Выход чистых компонентов: объемн. % (*Б*)
1	Бензол	Толуол	5	51	46	—	—
03	»	*о*-Ксилол	22	100	78	1	—
02	»	*м*-Ксилол	0	59	59	—	56**
38	»	*п*-Ксилол	0	72	72	—	7
9	»	Этилбензол	0	91	91	—	18
27	»	*н*-Бутилбензол	0	100	100	1	37
12	Толуол	*о*-Ксилол	35	77	42	—	—
11	»	Этилбензол	0	100	100	15	21
85а	»	Мезитилен	0	92	92	—	10
16	»	Кумол	0	100	100	6	18
84	*о*-Ксилол	*м*-Ксилол	51	56	5	—	—
13	»	*п*-Ксилол	45	52	7	—	—
10	»	Этилбензол	32	64	32	—	—
82	»	Мезитилен	0	90	90	—	1
14	»	Кумол	2	86	84	—	—
01	*м*-Ксилол	*п*-Ксилол	43	71	28	—	—
86	»	Этилбензол	0	57	57	—	1
83	»	Мезитилен	18	73	55	—	—
98а	*п*-Ксилол	Мезитилен	17	94	77	—	—
15	»	Кумол	0	83	83	—	1
00	Этилбензол	Мезитилен	44	92	48	—	—
36	»	*н*-Бутилбензол	2	95	93	—	—
90	Мезитилен	Кумол	37	42	5	—	—
93	»	*н*-Пропилбензол	37	47	10	—	—
48	»	1,3,5-Триэтилбензол	0	92	92	—	36
14	Кумол	*н*-Пропилбензол	50	50	0	—	—
19	»	Втор-бутилбензол	60	100	40	2	—
18	»	*н*-Бутилбензол	7	100	93	19	—
97	*н*-Пропилбензол	Втор-бутилбензол	11	100	89	2	—
39	»	*н*-Бутилбензол	0	100	100	2	1
—	1,2,3,4-Тетраметилбензол	*н*-Бутилбензол [3]	0	77*	77	—	—
99	Втор-бутилбензол	*н*-Бутилбензол	20	100	80	1	—
29	1,3-Диметил-5-этилбензол	*н*-Бутилбензол	34	58	24	—	—
99а	*н*-Бутилбензол	*н*-Гексилбензол	0	100	100	1	37
95	»	1,3,5-Триэтилбензол	3	93	90	—	—
98	*н*-Гексилбензол	1,3,5-Триэтилбензол	35	55	20	—	—

* Эта цифра является заниженной, так как авторы [3] определяли содержание не в последней капле, как это делали мы, а в более широкой фракции.

** Выделенная фракция *м*-ксилола имела n_D^{20} 1,4970, т. е. ниже показателя реломления исходного *м*-ксилола.

оследовательности: бензол > толуол > *о*-ксилол > *м*-ксилол > *п*-ксилол > > этилбензол > мезитилен > изопропилбензол > *н*-пропилбензол > > 1,2,3,4-тетраметилбензол > вторичнобутилбензол > 1,3-диметил-5-этилензол > *н*-бутилбензол > *н*-гексилбензол > 1,3,5-триэтилбензол.

В этот ряд мы включили 1,2,3,4-тетраметилбензол (пренитол), использовав данные Мэйра, Габорио и Россини [3], показавших, что пренитол дсорбируется настолько сильнее *н*-бутилбензола, что первые порции есорбата состоят из чистого *н*-бутилбензола. Положение *изо*- и *н*-ропилбензолов в ряду углеводородов было определено не на основании роматограммы смеси обоих углеводородов, которая не была достаточно еткой, а по величине обогащения десорбата при хроматографировании месей каждого из этих углеводородов с мезитиленом. Десорбат смеси

Таблица 5

Смесь бензола с толуолом (1 : 1), n_D^{20} 1,4985; n_D^{20} бензола 1,5011; n_D^{20} толуола 1,4968

1-й опыт: суммарный объем фильтрата, *мл*	n_D^{20}	2-й опыт: суммарный объем фильтрата, *мл*	n_D^{20}
0,02	1,4970	0,02	1,4971
0,54	1,4978	0,54	1,4978
1,06	1,4980	1,06	1,4980
1,68	1,4980	1,68	1,4981
2,10	1,4981	2,10	1,4981
2,62	1,4983	2,62	1,4952
3,14	1,4983	3,14	1,4983
3,76	1,4987	3,66	1,4984
4,18	1,4987	4,18	1,4988
4,70	1,4988	4,70	1,4988
5,22	1,4988	5,22	1,4990
5,69	1,4990	5,64	1,4991

с изопропилбензолом (опыт 90, табл. 4) обогатился мезитиленом мене чем десорбат смеси с *н*-пропилбензолом (опыт 93); следовательно, изо пропилбензол адсорбируется сильнее *н*-пропилбензола. Положение 1,3 диметил-5-этилбензола также установлено по величине обогащения смес этого углеводорода с *н*-бутиленбензолом (опыт 129) и смеси последнег с вторичнобутилбензолом (опыт 99). Первый углеводород отделился о *н*-бутилбензола хуже, чем второй; следовательно, вторичнобутилбен зол адсорбируется сильнее 5-этил-*м*-ксилола.

Из расположения углеводородов в вышеприведенный ряд, кром уменьшения адсорбции с возрастанием молекулярного веса, выявляютс еще следующие закономерности, зависящие от химического строени углеводорода:

1. Адсорбционная способность моноалкилбензолов с нормально боковой цепью уменьшается с удлинением этой цепи.

2. Адсорбционная способность полиалкилбензолов с одинаковым алкильными группами уменьшается с увеличением числа этих груп

3. Моноалкилбензолы с разветвленной цепью адсорбируются силі нее изомерных углеводородов с нормальной цепью.

4. Относительная адсорбционная способность полиалкилбензоло с одинаковыми алкильными группами по сравнению с изомерными моно алкилбензолами с прямой или разветвленной цепью зависит от строени радикалов полиалкилбензола. Так, полиметилбензолы адсорбируютс сильнее изомерных моноалкилбензолов, а именно: ксилолы адсорбируютс сильнее этилбензола, мезитилен — сильнее пропилбензолов, пренитол - сильнее *н*- и вторичнобутилбензолов. В то же время, симметричны триэтилбензол адсорбируется слабее *н*-гексилбензола.

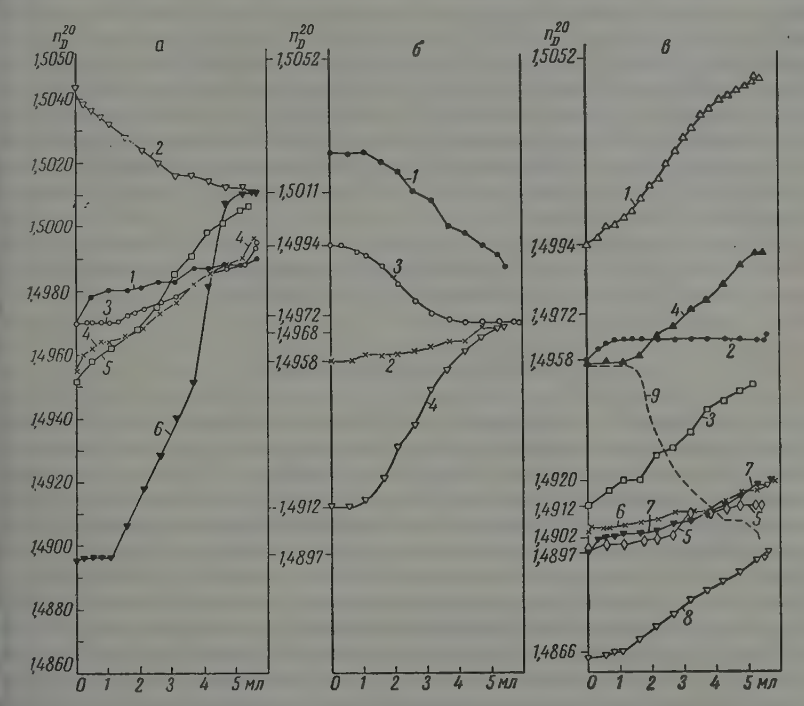
5. Замена двух метильных групп в полиалкилбензоле на этильну группу уменьшает адсорбционную способность углеводорода. Это види из того, что 5-этил-*м*-ксилол адсорбируется слабее пренитола. Это умен шение настолько значительно, что такого строения углеводород адсорб руется слабее изомерного моноалкилбензола с разветвленной цепью. Та тот же 5-этил-*м*-ксилол адсорбируется слабее вторичнобутилбензол

6. Среди ксилолов орто-изомер адсорбируется сильнее мета-, а мета- сильнее пара-изомеров.

Из рассмотрения данных, приведенных в столбцах 6, 7 и 8 табл. которые характеризуют степень адсорбционного разделения бинарны

месей углеводородов, а также из хроматограмм на рисунке (*а*, *б*) видно, то степень разделения зависит от положения компонентов в вышеприеденном ряду. Оказалось, что чем дальше друг от друга углеводороды анной смеси расположены в этом ряду, тем, как правило, они разделяются учше.

Действительно, от бензола, например, отделились этилбензол и *н*-бутилбензол лучше, чем ксилолы, а среди последних *пара*-изомер —



Хроматограммы бинарных смесей ароматических углеводородов различного строения

— смеси бензола с алкилбензолами: *1* — с толуолом (n_D^{20} смеси 1,4985), *2* — с *о*-ксилолом (n_D^{20} 1,5022), *3* — с *м*-ксилолом (n_D^{20} 1,4977), *4* — с *п*-ксилолом (n_D^{20} 1,4976), — с этилбензолом (n_D^{20} 1,4975), *6* — с *н*-бутилбензолом (n_D^{20} 1,4944); *б* — смеси толуола с алкилбензолами: *1* — с *о*-ксилолом (n_D^{50} 1,5010), *2*—с этилбензолом (n_D^{20} 1,4964), — с мезитиленом (n_D^{20} 1,4974), *4* — с изопропилбензолом (n_D^{20} 1,4940); *в* — смеси: — *о*-ксилола с мезитиленом (n_D^{20} 1,5023), *2* — *м*-ксилола с этилбензолом (n_D^{20} 1,4964), — *п*-ксилола с изопропилбензолом (n_D^{20}1,4932), *4* — мезитилена с 1, 3, 5-триэтилензолом (n_D^{20} 1,4972), *5* — изопропилбензола с *н*-бутилбензолом (n_D^{20} 1,4905), *6* — *н*-пропилбензола с вторичнобутилбензолом (n_D^{20} 1,4910), *7* — *н*-пропилбензола с *н*-бутилензолом (n_D^{20} 1,4908), *8* — *н*-бутилбензола с *н*-гексилбензолом (n_D^{20} 1,4381), *9* — *н*-бутилбензола с 1, 3, 5-триэтилбензолом (n_D^{20} 1,4930), n_D^{20} 1, 5052—*о*-ксилола, 1, 5011—ензола, 1, 4994 — мезитилена, 1,4972 — *м*-ксилола, 1,4968 — толуола, 1,4958 — *п*-ксилола, этилбензола и 1,3,5-триэтилбензола, 1,4920—*н*-пропилбензола, 1,4912 — изопроилбензола, 1,4902 — вторичнобутилбензола, 1,4897 — *н*-бутилбензола, 1,4866 — *н*-гексилбензола

учше, чем орто-. От толуола и ксилолов отделились лучше мезитилен кумол, чем ксилол от толуола или ксилолы друг от друга; при этом езитилен и кумол отделились лучше от толуола, чем от ксилолов. Такой

же характер разделения наблюдается и для других изученных смесе углеводородов.

Однако для некоторых смесей степень их разделения зависит, кро положения в вышеприведенном ряду, еще и от сходства химического стро ния компонентов смеси. Менее разветвленные или более симметрич построенные углеводороды отделяются лучше друг от друга. Так, от т луола отделился лучше этилбензол, чем мезитилен и кумол, хотя после ние углеводороды стоят в ряду дальше от толуола. Точно так же эти бензол отделился лучше, чем мезитилен, от *м*-ксилола, а от *о*-ксило мезитилен—лучше, чем кумол; *н*-пропилбензол лучше, чем кумол, отд лился от вторичнобутилбензола, а от *н*-бутилбензола отделился *н*-гекси бензол лучше, чем триэтилбензол. Лучше всех разделились смеси мон алкилбензолов с нормальными боковыми цепями и смеси симметрич построенных полиалкилбензолов. Так, *н*-бутилбензол хорошо отделил от *н*-пропил- и *н*-гексилбензолов, а симметричный триэтилбензол мезитилена (рисунок, *в*).

Из полученных данных (см. столбцы 7 и 8 табл. 4) обращает на се внимание то, что из смесей углеводородов выделяется в чистом виде ча всего более слабо адсорбирующийся углеводород.

Обсуждение результатов

Наблюденные в настоящей работе закономерности при адсорбци алкилбензолов на гидратированном мелкопористом силикагеле, по-в димому, можно объяснить следующим образом. Согласно представл ниям, развитым А. В. Киселевым [10, 11], адсорбция ароматических угл водородов на поверхности гидратированного силикагеля связана с обр зованием молекулярного соединения (типа π-комплекса) между аромат ческим углеводородом, как основанием, и силикагелем, как кислотой пр тонного типа. Однако одни эти представления не могут объяснить найде ную последовательность уменьшения адсорбции алкилбензолов. Де ствительно, увеличение основности бензольного ядра при его метилир вании [12, 13], объясняемое усилением его электронодонорных свойст которое подтверждается уменьшением потенциалов ионизации этих угл водородов [14, 15] (см. табл. 1), привело бы как раз к обратному поряд расположения углеводородов по их способности адсорбироваться на с ликагеле. Наблюдаемое на самом деле уменьшение адсорбционной сп собности можно объяснить уменьшением общего адсорбционного поте циала молекулы вследствие увеличения общей площади, занимаем адсорбированной молекулой, ориентирующейся плоскостью ароматич ского ядра параллельно поверхности адсорбента.

Действительно, как показал А. В. Киселев [11], молекула толуо занимает на силикагеле бо́льшую площадь (67 Å^2), чем молекула бензо (40 Å^2). Вследствие этого адсорбция толуола меньше бензола, хотя толу является более основным, чем бензол. Еще раньше Ван дер Ваарден [1 на основании уменьшения адсорбции на окисленной саже алкилбензол по мере удлинения алкильной боковой цепи подсчитал, что число мол кул, которые могут адсорбироваться на единице поверхности адсорбент уменьшается с увеличением общей площади, приходящейся на одну мол кулу. Данные подсчета привели его, кроме того, к представлению о подви ности алкильных заместителей, осуществляющих взаимный отталкива щий эффект в пределах определенных расстояний, при плоской ориент ции ароматического ядра, параллельной поверхности адсорбента.

Однако для некоторых изомерных углеводородов, молекулы котор в адсорбированном состоянии, по-видимому, занимают близкие по вел чине участки адсорбента, различия в адсорбционной способности мог быть объяснены разной основностью ароматических молекул. Так, адсор

онная способность ксилолов больше этилбензола, по-видимому, потому, о ксилолы более основны и их потенциал ионизации меньше, чем этилнзола. Точно так же мезитилен с меньшим потенциалом ионизации ляется более основным, чем изопропилбензол, и адсорбируется силье последнего. К сожалению, в настоящее время мы не располагаем личинами потенциалов ионизации для других изученных углеводододов.

Наблюденное в настоящей работе уменьшение адсорбционной способсти углеводородов при введении в молекулу этильного радикала может ть объяснено меньшим эффектом этильного радикала в создании основх свойств ароматического ядра по сравнению с метильным и, возможно, угими радикалами. Такому влиянию этильного радикала обязано уменьение адсорбционной способности 5-этил-*м*-ксилола по сравнению с претолом и с вторичнобутилбензолом, а также триэтилбензола по сравнению *н*-гексилбензолом. Аналогичное действие этильного радикала допустили ак-Коли и Лин [17] при изучении относительной основности метилзащенных бензолов; эти авторы наблюдали, что гексаэтилбензол менее новен, чем гексаметилбензол.

Уменьшение адсорбционной способности ксилолов от *орто-* к *пара-*омеру, которые, вероятно, при адсорбции занимают близкие по величине участки адсорбента и обладают одинаковыми потенциалом ионициии, можно объяснить уменьшением дипольного момента (см. табл. 1). очно так же большей величиной дипольного момента можно объяснить льшую адсорбционную способность изопропилбензола по сравнению *н*-пропилбензолом, для которого, к сожалению, неизвестен потенциал низации.

Наряду с величиной общего адсорбционного потенциала на степень зделения смесей алкилбензолов, по-видимому, влияют большее или ньшее проявление их основности, а также величины дипольных монтов.

Уменьшение адсорбции изученных в качестве растворителей *н*-паранових углеводородов при удлинении их углеродной цепи и более слабую адсорбцию по сравнению с нафтеновыми углеводородами с одинаком числом атомов углерода можно также объяснить уменьшением общего сорбционного потенциала при увеличении площади, занимаемой адсорбиванной молекулой на поверхности мелкопористого силикагеля. По ой же причине, по-видимому, циклопентан адсорбируется сильнее клогексана.

Авторы сердечно благодарят проф. А. Ф. Платэ, А. А. Либермана, А. Прянишникову и О. В. Брагина за предоставленные препараты неторых углеводородов.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А. В. Киселеву живой интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Установлено, что адсорбция изученных алкилбензолов на гидратированном мелкопористом силикагеле в условиях адсорбционной хроматоафии зависит от химического строения углеводородов и природы расрителя.

2. Найдено, что изученные алкилбензолы по уменьшению их адсорбонной способности на силикагеле располагаются в определенный ряд, ичем степень хроматографического разделения бинарных равнообъемх смесей алкилбензолов тем больше, чем дальше друг от друга расположены компоненты смеси в этом ряду.

3. Сделано предположение, что найденная адсорбционная последоельность алкилбензолов обусловлена в первую очередь величиной щего адсорбционного потенциала, связанного с величиной участков,

занятых адсорбированными молекулами на поверхности адсорбент затем донорно-акцепторной природой адсорбции, обусловленной осно ностью ароматических углеводородов и кислотными свойствами адсо бента, а также величиной дипольного момента адсорбирующейся мол кулы.

Поступила
30.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gurwitsch, Kolloid. Z. 32, 80, 1923.
2. D. E. Fink, R. W. Lewis. F. T. Weiss, Analyt. Chem., 22, 850, 1950.
3. B. J. Mair, A. L. Gaboriault, F. D. Rossini, Industr. Eng. Chen 39, 1072, 1947.
4. B. J. Mair, J. W. Westhaver, F. D. Rossini, Industr. a Eng. Chem., 42, 1279, 1950.
5. B. J. Mair, Industr. and Eng. Chem., 42, 1355, 1950.
6. Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды неф Разделение, анализ, выделение, очистка и свойства нефтяных углеводород Гостоптехиздат, Л., 1957, стр. 121.
7. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hy rocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
8. Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, Исследования в области хром тографии, Тр. Всес. совещания по хроматографии 1950 г., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 155.
9. A. E. Hirschler, S. Amon, Industr. and Eng. Chem., 39, 1585, 1947.
10. А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 106, 1046, 1956.
11. А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
12. H. C. Brown, J. D. Brady, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3570, 1952.
13. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, 24, 377, 1955.
14. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6-е изд. 1951, т. ч. 3-я, стр. 363, 366, 393.
15. H. Mc Connel, J. S. Ham, J. R. Platt, J. Chem. Phys., 21, 66, 19
16. M. Van der Waarden, J. Colloid Sci., 6, 443, 1951
17. D. A. McCaulay, A. P. Lien, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2013, 1951.

THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF ALKYLBENZENES ON THEIR ADSORBABILITY ON SILICA GEL

***E. A. Mikhailova, E. N. Smirnova, V. A. Petukhova* and *B. A. Kazanskiî* (*Moscow*)**

Summary

Under the conditions of adsorption chromatography the adsorption of the alkylb zenes investigated has been found to depend upon the chemical structure of the hydro bons and upon the nature of the solvent. Alkylbenzenes arrange themselves in a defi order with respect to diminishing adsorption capacities on silica gel, the chromatogra separation of binary mixtures of equal volumes of these compounds being the be the farther in the series the components of the mixture are from each other.

It has been suggested that the order of adsorbabilities found for the alkylbenz is determined primarily by the adsorption potentials, associated with the area of sites occupied by the adsorbed molecules, then by the donor - acceptor character of adsorption process due to the basicity of the aromatic hydrocarbons and acidity of adsorbent and furthermore by the dipole moments of the sorbate molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГЕРМАНИИ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Н. Д. Томашов, Е. Н. Палеолог и А. З. Федотова

Изучение электрохимического поведения полупроводников в раство-х электролитов представляет интерес в связи с широким использова-ем этих материалов для создания различных полупроводниковых при-ров. Из группы электронных полупроводников наиболее широкое при-нение имеет в настоящее время германий, а поэтому этот материал первую очередь, и явился объектом нашего исследования.

Основное отличие электрохимического поведения полупроводников металлов сводится к следующему.

Во-первых, небольшая концентрация свободных носителей зарядов азывает влияние на строение двойного электрического слоя, возни-ющего на границе полупроводник — раствор. В этом случае, так как и при контакте полупроводника с некоторыми металлами или при сорбции на его поверхности полярных молекул или атомов газа, возни-ет слой объемного заряда. Глубина этого слоя для данного полупровод-ка зависит от величины заряда и может достигать 10^{-5}—10^{-4} *см*, тогда в металлах электрический заряд сосредотачивается лишь в поверх-стном слое глубиной 10^{-8} *см*. При образовании двойного электрического оя на поверхности полупроводника в растворе электролита — диффуз-я обкладка этого слоя может, таким образом, возникать не только стороны раствора (для случая большого разбавления), но также и со роны полупроводника. Наличие объемного заряда в полупроводнике границе с раствором недавно было экспериментально подтверждено [1] и измерении емкости на границе германий — раствор в зависимости потенциала германиевого электрода.

Вторым основным отличием электрохимического поведения полупро-дников, по сравнению с обычными металлами, является возможность астия в электрохимических реакциях на полупроводниках носителей рядов разных знаков, т. е. свободных электронов и дырок. В соответ-ии с данными [2—5] в анодной реакции растворения германия, помимо ектронов, одновременно участвуют также и дырки *.

Указывается также, что катодная реакция разряда ионов водорода германии происходит с участием электронов из свободной зоны, в то емя как при восстановлении на катоде некоторых окислителей $^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$), необходимые для этой реакции электроны могут по-бляться и непосредственно из валентной зоны [6].

Участие в электродных реакциях на полупроводниках носителей рядов разных знаков и обусловливает различия в электрохимическом ведении электродов из материала с электронной и дырочной проводи-стью. Действительно, так как для перехода ионов германия в раствор буются дырки, то анодный процесс на германии *p*-типа, в котором рки являются основными носителями зарядов, происходит без допол-

* Участие дырок в процессе анодного растворения германия обусловлено нали-м ковалентных связей в его кристаллической решетке.

нительного торможения, и анодное поведение такого электрода мало ч
отличается от металла. Для германия n-типа дырки являются неосновн
ми носителями зарядов, концентрация их в объеме полупроводника оче
мала, и доставка дырок к границе германий — раствор может контрол
ровать скорость анодного растворения германия. На анодной поляриз
ционной кривой при этом появляется участок, соответствующий то
насыщения, т. е. анод сильно поляризуется. В ряде работ [2, 4] экспер
ментально показано, что величина анодного тока насыщения действ
тельно определяется концентрацией дырок на поверхности электрода,
все факторы, увеличивающие эту концентрацию (повышение температур
освещение электрода, инжекция дырок при помощи p — n переход
одновременно увеличивают также и плотность тока насыщения, т. е. ск
рость анодного растворения германия при этом возрастает.

Экспериментальная часть

Исследование кинетики электродных процессов на германии с эле
тронной и дырочной проводимостью (n- и p-типа) проводилось в раствор
серной кислоты с различным содержанием перекиси водорода. Измерен
проводились на монокристаллах германия. Образцы вырезались из
редины монокристалла и имели следующие характеристики:

	Уд. сопротивление, Ω см	Объемное время жизни τ, μ сек.
Германий n-типа	13,0	360
» p-типа	21,0	350

Кристаллическая ориентация исследуемой поверхности монокрист
ла германия нами не определялась. Однако во всех опытах эта плоско
была перпендикулярной к направлению роста кристалла. Получен
электрического контакта осуществлялось при помощи оловянно-свин
вого сплава. Толщина образца во всех случаях была не менее 4—5
Поверхность германия перед измерением шлифовалась на корундов
порошках № 14 и 7 и промывалась в теплой дважды дистиллирован
воде. В случае необходимости травление поверхности производил
в растворе СР-4 * при комнатной температуре в течение 2 мин. Для эл
трохимических измерений образцы германия запрессовывались в по
стирол (при нагревании не выше 150°). Все опыты проводились в услови
термостатирования при 25 ± 0,1 С° без специального затемнения, так
предварительно было установлено, что отличия в электрохимическ
поведении германия в темноте и в наших условиях измерения (т. е.
работе в непрозрачном термостате) очень незначительны.

На рис. 1 приводятся кривые катодной поляризации германия n-т
в растворах серной кислоты (pH = 1,0) в присутствии различной
центрации перекиси водорода (0,015; 0,075; 0,105 M). Все раство
за исключением чистой перекиси водорода (8,8 M), имели одинак
значение pH, равное единице. Измерения проводились в перемеши
мом растворе, в атмосфере воздуха. Отдельные опыты проводились та
в атмосфере водорода или кислорода. При снятии поляризацион
кривых значение потенциала фиксировалось через 2 мин. после изм
ния плотности тока. Для измерения потенциала использовался катод
вольтметр.

На всех кривых значения потенциала приводятся по отношению к н
мальному водородному электроду.

Приведенные кривые показывают, что катодное поведение герма
n-типа принципиально не отличается от поведения металлического э

---

* Стандартный раствор для травления германия, имеющий состав: 15
CH_3COOH, 25 $см^3$ HNO_3, 15 $см^3$ HF и 0,06 $см^3$ Br_2.

рода. В отношении реакции разряда ионов водорода германий является гало эффективным катодом, величина перенапряжения водорода на нем растворе серной кислоты (pH = 1,0) в атмосфере водорода при плотости катодного тока ~10 mA/*см*² составляет 1200—1300 mV, при этом оэффициент наклона b кривой перенапряжения в полулогарифмических оординатах равен 0,20. В атмосфере кислорода на поляризационной ривой появляется участок, соответствующий ионизации кислорода. присутствии перекиси водорода происходит ее восстановление на катоде, величина предельного диффузионного тока оказывается пропорциональой концентрации последней в растворе. При плотности тока, выше преельного диффузионного ($I'_д$), на катоде начинает одновременно выделять-

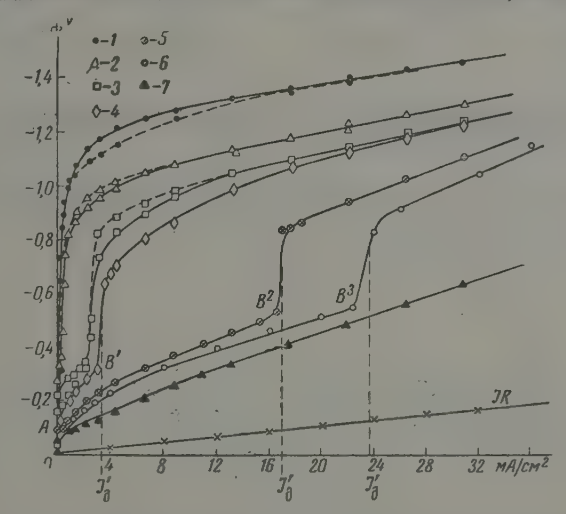


Рис. 1. Кривые катодной поляризации германия *n*-типа (поверхность без травления), 25°: 1 — H_2SO_4 (pH=1,0); атмосфера водорода; 2 — H_2SO_4—(pH-1,0); атмосфера воздуха; 3 — H_2SO_4 (pH=1,0); атмосфера кислорода; 4 — H_2SO_4 (pH=1,0)+0,015 *M* H_2O_2; атмосфера воздуха; 5 — H_2SO_4 (pH=1,0)+0,075 *M* H_2O_2; атмосфера воздуха; 6 — H_2SO_4 (pH = 1,0)+0,105 *M* H_2O_2; атмосфера воздуха; 7 — 8,8 *M* H_2O_2; атмосфера воздуха. Пунктир — обратный ход кривых, *IR* — омическое падение потенциала в объеме германия

ся также и водород. То, что в данном случае на участках поляризационных кривых AB^2 и AB^3 действительно происходит восстановление H_2O_2, не ионизация молекулярного кислорода, образующегося вблизи поверхности катода вследствие химического разложения перекиси водорода, было установлено в специальных опытах. В табл. 1 приводятся данные, показывающие, что уменьшение концентрации перекиси водорода в растворе при поляризации токами 6, 8 и 9,4 mA/*см*² (т.е. меньшими, чем предельный диффузионный ток в данном растворе) соответствует количеству электричества, пропущенного через раствор.

При плотности тока, большей чем $I'_д$, количество электричества, затрачиваемое на восстановление перекиси водорода, получается меньшим ($< Q$) и по плотности тока соответствует значениям $I'_д$. Расчет проведен, исходя из восстановления перекиси водорода по уравнению:

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$$

(равновесное значение потенциала этого процесса равно 1,77 V). Химическое разложение перекиси водорода на поверхности германия в данных

Таблица 1

Изменение концентрации перекиси водорода в растворе H_2SO_4 (pH = 0,1) + 0,11 *M* H_2O_2 в атмосфере воздуха при катодной поляризации германия *n*-типа; 25 °C

I, mA/*см*²	Время поляризации, часы	Кол-во пропущ. эл-ва (*Q*), mA·час	Изменение концентр. H_2O_2, *г-экв.*	
			По расчету	Из опыта
6,78	2,76	5,0	$0{,}019\cdot10^{-2}$	$0{,}022\cdot10^{-2}$
9,42	2,00	5,0	$0{,}019\cdot10^{-2}$	$0{,}019\cdot10^{-2}$
32,0	1,25	10,0	$0{,}027\cdot10^{-2}$ *	$0{,}027\cdot10^{-2}$
40,0	1,0	10,0	$0{,}022\cdot10^{-2}$ *	$0{,}024\cdot10^{-2}$

* Изменение концентрации перекиси водорода в растворе рассчитано, исходя из величины предельного диффузионного тока, равного 23,6 mA/*см*²

условиях ничтожно мало. Таким образом в атмосфере воздуха до плотности тока I'_0 восстановление перекиси водорода является основной катодной реакцией на германиевом электроде.

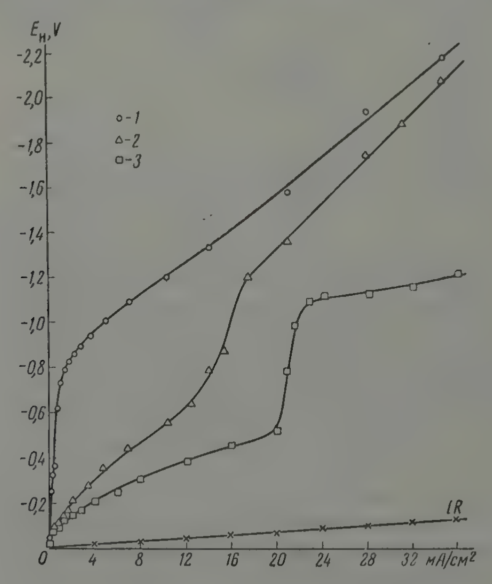


Рис. 2. Кривые катодной поляризации германия *p*-типа (поверхность после травления) в атмосфере воздуха, 25° : *1* — H_2SO_4 (pH = 1,0); *2* — H_2SO_4 (pH = 1,0) + 0,11 *M* H_2O_2; *3* — H_2SO_4 (pH = = 1,0) + 0,11 *M* H_2O_2; *n* - тип; *IR* — омическое падение потенциала в объеме германия

На рис. 2 приводятся катодные поляризационные кривые для германия *p*-типа в растворах H_2SO_4 (pH = 1,0) и H_2SO_4 (pH = 1,0) + 0,11 *M* H_2O_2, снятые в атмосфере воздуха. Поверхность германия была предварительно протравлена. Полученные результаты показывают, что в этом случае по сравнению с германием *n*-типа происходит дополнительное торможение как процесса восстановления перекиси водорода, так и разряда

дородных ионов, что выражается в значительном увеличении наклона ответствующих участков поляризационной кривой. Торможение катодго процесса в данном случае не связано с изменением состояния порхности германия после травления, а, по-видимому, объясняется достатком свободных электронов, являющихся в германии p-типа неновными носителями или дополнительным омическим падением потенциала в приповерхностном слое p-германия, обедненного дырками*. этом последнем случае основное участие в восстановительных реакциях p-германии принадлежит электронам из валентной зоны.

Если производить длительную катодную поляризацию p-германия области выделения водорода, то во времени происходит изменение по-

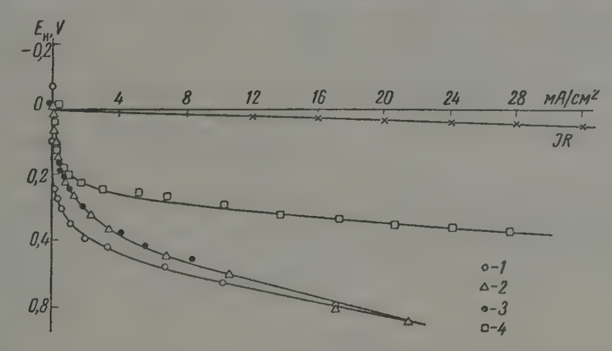


Рис. 3. Кривые анодной поляризации германия p-типа (поверхность без травления) в атмосфере воздуха при 25°: 1 — H_2SO_4 (pH = 1,0); 2—H_2SO_4 (pH=1,0) + 0,095 *M* H_2O_2; 3 — H_2SO_4 (pH =1,0)+0,12 *M* H_2O_2 (поверхность после травления); 4 — 8,8 *M* H_2O_2; *IR* — омическое падение потенциала в объеме германия

нциала в положительную сторону, пределом которого является значее потенциала для германия n-типа. Указанный эффект может быть язан как с дополнительной генерацией носителей зарядов при дительной поляризации, так и с увеличением скорости рекомбиции под влиянием продиффундировавшего в решетку германия водорода (7).

Переходим к рассмотрению анодного процесса на германии. На рис. 3 иведены кривые анодной поляризации германия p-типа в растворах оной кислоты с добавкой перекиси водорода. Мы видим, что во всех створах, несмотря на присутствие перекиси водорода, германий, вплоть высоких плотностей тока (30 *mA/см²*), остается в активном состоянии. кое поведение германиевого анода, по-видимому, связано с относитель легкой растворимостью GeO_2 в воде.

Для выяснения природы анодной реакции на германиевом электроде разных условиях мы проводили анализ раствора (на содержание Ge^{4+}) сле поляризации в нем германия при постоянной плотности тока **.

Данные этих опытов, приведенные в табл. 2, показывают, что в растворе SO_4 (pH = 1,0) во всем исследованном диапазоне плотностей тока при счете на ионы четырехвалентного германия наблюдается довольно изкое соответствие между фактическим содержанием германия в расоре и тем его количеством, которое должно образоваться в соответствии пропущенным количеством электричества. Так как никакой другой оцесс в этих условиях на электроде не протекает, полученные резуль-

* Наши последние опыты показывают, что второе предположение является более оятным.

** Определение германия производилось колориметрическим методом при образоии молибденовой сини.

таты позволяют считать, что единственной анодной реакцией являетс
в данном случае растворение германия в виде ионов Ge^{4+}. В присутстви
перекиси водорода, по-видимому, имеет место то же самое. Однако коли
чественное соответствие наблюдается в этом случае лишь при более вы
соких плотностях тока, так как при плотности тока до 16 mA/*см*² сказы
вается влияние саморастворения.

Анодное поведение германия *n*-типа, как и следовало ожидать, резк
отличается от германия *p*-типа. Из кривых, приведенных на рис. 4, видн
что начальные участки анодных поляризационных кривых совпадаю
однако при плотности тока 0,9—1,0 mA/*см*² для германия *n*-типа набл
дается резкое изменение потенциала в положительную сторону, вплот
до значений ~7,0 V и выше, т. е. электрод становится очень сильно поляризуемым. Поверхность анода при этом сохраняется совершенно блестя-

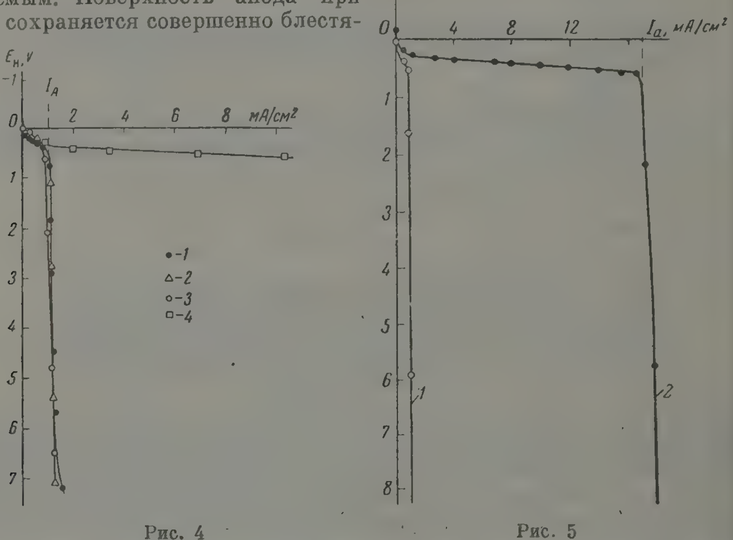


Рис. 4 Рис. 5

Рис.4. Кривые анодной поляризации германия *n*-типа (поверхность после травлени
в атмосфере воздуха при 25°: *1* — H_2SO_4 (pH=1,0); *2*—H_2SO_4 (pH=1,0)+0,12 *M* H_2
3 — 8,8 *M* H_2O_2; *4* — H_2SO_4 (pH=1,0) *p* - тип

Рис. 5. Влияние освещения на анодную поляризацию германия *n*-типа в атмосф
воздуха при 25°. Раствор H_2SO_4 (pH = 1,0) : *1* — в темноте; *2* — при освещени

щей. Значение плотности тока (I_A), при которой потенциал анода нач
нает резко изменяться в положительную сторону, а также получающий
при этом наклон кривой не зависят от состава раствора и определяют
в основном свойствами германия.

Величина I_A как для травленой, так и нетравленой поверхнос
германия оказывается очень близкой, что можно объяснить растворени
деформированного внешнего слоя образца в процессе анодной поляр
зации.

Малое отличие по химическому составу германия с электронной и д
рочной проводимостью позволяет считать, что резкое изменение пот
циала *n*-германия в положительную сторону в данном случае не мож
быть связано с возникновением пассивности, а является результатом
достатка в поверхностном слое Ge дырок. Скорость подвода последн
к границе германий — раствор становится, таким образом, определя
щей для процесса анодного растворения германия. На рис. 5 показа
что интенсивное освещение поверхности анода увеличивает I_A, т. е. всл

Таблица 2

зменение концентрации Ge^{4+} в растворе, в атмосфере воздуха, при анодной поляризации *p*-германия; 25 °C

Раствор	*I*, mA/*см*²	Кол-во пропущенного эл-ва, mA/*час*	Содержание Ge^{4+} в растворе, *г*		Выход процесса, %
			по расчету	из опыта	
$_2SO_4$ (pH = 1,0)	1,0	1,62	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}07\cdot10^{-3}$	97,8
	10,0	1,62	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}06\cdot10^{-3}$	97,0
$_2SO_4$ (pH = 1,0) + +0,11 *M* H_2O_2	1,0	1,055	$0{,}71\cdot10^{-3}$	$2{,}91\cdot10^{-3}$	406,0
	10,0	1,62	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}28\cdot10^{-3}$	117,5
	16,0	1,62	$1{,}09\cdot10^{-3}$	$1{,}02\cdot10^{-3}$	93,8
,8 *M* H_2O_2	1,0	0,15	$0{,}10\cdot10^{-3}$	$0{,}76\cdot10^{-3}$	750,0
	10,0	2,68	$1{,}81\cdot10^{-3}$	$2{,}83\cdot10^{-3}$	155,0
	23,6	6,00	$4{,}07\cdot10^{-3}$	$4{,}82\cdot10^{-3}$	118,0

твие повышения концентрации дырок — предельная скорость растворения германия возрастает. Ток I_A соответствует по своей природе току насыщения в диодах. Величина его, а также степень наклона поляризационной кривой характеризуют выпрямляющие свойства на границе германий — раствор.

Выводы

1. Поведение германия *n*-типа в процессе катодной поляризации принципиально не отличается от поведения обычного металлического электрода. В отношении реакции разряда ионов водорода *n*-германий является малоэффективным катодом, имеющим высокое перенапряжение водорода. В присутствии перекиси водорода на катоде идет процесс ее восстановления, и катодная поляризуемость германия значительно уменьшается. На германии *p*-типа скорость разряда ионов водорода и восстановления перекиси водорода уменьшается.

2. Процесс анодного растворения протекает различно для германия *n*- и *p*-типа. На *p*-германии он протекает так же, как и на обычном металле. В диапазоне плотностей тока до 30 mA/*см*² во всех растворах германий *p*-типа остается активным и переходит в раствор в виде четырехвалентных ионов. Анодное растворение германия *n*-типа ограничивается скоростью доставки дырок к поверхности. Последнее приводит к сильной поляризуемости электрода и появлению анодного тока насыщения, величина которого не зависит от состава раствора и увеличивается при освещении электрода.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bohnenkamp u. H. Engell, Z. Electrochem., 61, № 9, 1957.
2. W. Brattain a. C. Garret, Bell System Techn. J., 34, № 1, 1955.
3. D. Turner, J. Electrochem. Soc., 103, 252, 1956.
4. A. Uhlir, Bell System Techn. J., 35, № 2, 1956.
5. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 413, 1958.
6. H. Gerischer u. F. Beck. Z. Phys. Chem. (Neue Folge), 13, 389, 1957.
7. I. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., 105, 715, 1958.

THE ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF SEMICONDUCTORS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

I. ELECTRODE PROCESSES ON GERMANIUM IN SULFURIC ACID SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

N. D. Tomashov, E. N. Paleolog and *A. Z. Fedotova (Moscow)*

Summary

The kinetics of cathodic and anodic processes on germanium monocrystals with elec ron and hole conductivity have been investigated in sulfuric acid solution in the presen of hydrogen peroxide. The results obtained led to the following conclusions:

The behavior of the *n*-type of germanium during cathodic polarization does not di fer essentially from that of a metallic electrode. *n*-Germanium is of low hydrogen ion di charge efficiency, possessing a high hydrogen overvoltage. Hydrogen peroxide is reduce at the cathode and in the presence of the former the cathodic polarizability of germaniu is considerably diminished. On the *p*-type of germanium the rate of hydrogen ion di charge and of hydrogen peroxide reduction decreases.

The anodic process is different for the *n*-and *p*-types of germanium. For the *p*-typ it is similar to that of a metal. At current densities ranging up to 30 ma/cm^2 the *p*-typ of germanium remains active in all solutions, dissolving in the form of tetravalent ion The anodic dissolution of *n*-germanium is limited by the delivery of holes to the surfac This circumstance leads to high polarizability of the electrode and to the appearance anodic saturation current the magnitude of which is independent of the compositic of the solution and increases on illuminating the electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 4

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОЙ ОКИСИ ЛИТИЯ

Ан. Н. Несмеянов и Л. П. Белых

В литературе нет точных данных по давлению пара твердой окиси ли-я; опубликованные работы содержат весьма противоречивые сведения носительно летучести этого вещества. По данным некоторых авто-в [1—3] окись лития заметно испаряется при температурах 700—800° С. нако более поздние измерения [4, 5], проведенные эффузионным методом методом Лэнгмюра показали, что при температурах ниже 1500 °С давление ра над твердой окисью лития очень мало. В этих работах в основном ла сделана лишь качественная оценка летучести окиси лития, причем льшой разброс полученных величин авторы этих работ объясняли иянием на результаты измерений влаги и углекислого газа, содержа-хся в остаточном газе.

Нами были проведены измерения давления пара окиси лития эффузион-м методом Кнудсена. Для исключения влияния на результаты измере-й паров воды и углекислого газа был сконструирован новый прибор іс. 1), позволяющий проводить целую серию опытов без нарушения ва-ума в той его части, где находилась эффузионная камера с веществом.

В работе было использовано два препарата окиси лития. Первый пре-рат, приготовленный прокаливанием перекиси лития при 1000—1100° вакууме, содержал 99,2% окиси лития (по данным титрования соляной слотой). Спектральным анализом в нем были обнаружены следы крем-і, магния и алюминия. Второй препарат был получен прокаливанием рбоната лития при 1100° и содержал не менее 98,3% окиси лития. данным спектрального анализа в нем были примеси алюминия, маг-і, теллура и кремния.

Для предотвращения поглощения веществом паров воды и углекисло-газа из воздуха все операции по загрузке эффузионной камеры и ана-вещества проводились в сухой камере, в атмосфере осушенного и очи-нного от углекислого газа аргона.

Прибор (рис. 1), с которым проводились опыты, был изготовлен в виде упной насадки на диффузионный насос ЦВЛ-100, разделенной вакуум-заслонкой на две части, и верхнего фланца с вакуумным грибковым лотнением. Верхний съемный фланец служил для закрепления стек-нного приемника пара, выполненного в виде сосуда Дьюара (рис. 2), ащитного цилиндра, позволяющего точно определять время опыта.

В верхней части насадки помещались отвод на форвакуумный насос ребенку манометров и вакуумная заслонка, которая давала возмож-ть перекрывать нижнюю часть насадки и поддерживать там вакуум рядка $1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. при впуске воздуха в верхнюю ее ть.

В нижнем отсеке насадки находился механизм подъемника эффузион-камеры. Это устройство состояло из системы концентрических латун-и фарфоровых трубок, жестко скрепленных металлическими тросами им образом, что перемещение одной из них вызывало аналогичное пе-ещение других. Первая из этих трубок вытягивалась из латунного жуха тросом, наматывающимся на катушку, рукоятка вала которой

через вильсоновское уплотнение выводится из прибора. Такая систе позволяет перемещать камеру в вертикальном направлении без нару ния вакуума.

При откачке форвакуумным насосом верхнего отсека насадки до д ления $8 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. путем смещения к стенке насадки эксцентри открывалась заслонка, после чего камера поднималась вверх в зону грева на 1—2 *см* ниже крышки защитного цилиндра. При достижен заданной температуры камера поднималась выше и открывала крыш

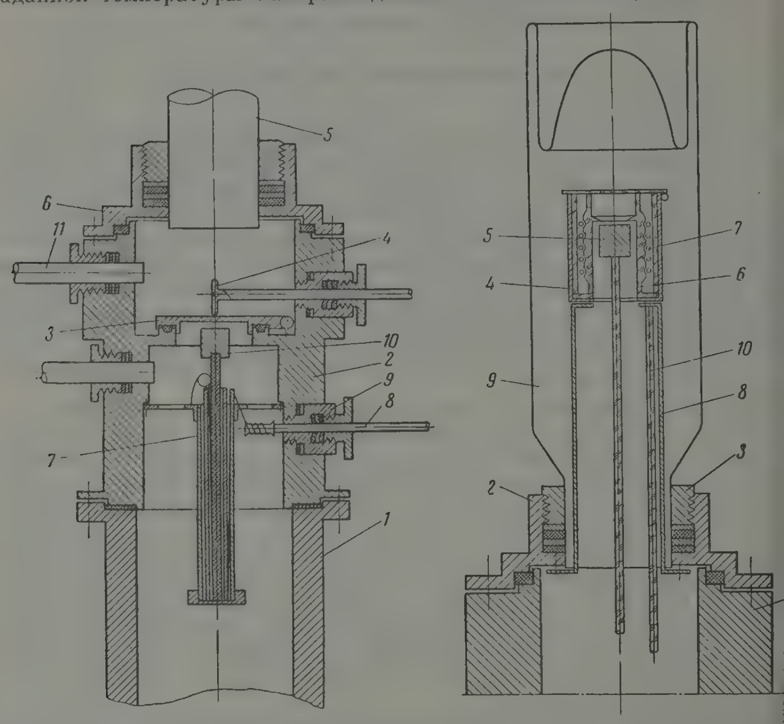


Рис. 1. Прибор для измерения давления пара: *1* — насос ЦВЛ-100; *2* — латунный корпус насадки; *3* — вакуумная заслонка; *4* — эксцентрик; *5* — приемник паров; *6* — верхний съемный фланец; *7* — подъемник, *8* — вал и катушка для намотки троса подъемника; *9* — вакуумный ввод вала катушки; *10* — эффузионная камера; *11* — отвод на форвакуумный насос и манометры

Рис. 2. Съемный фланец и прием паров: *1* — корпус латунной на ки; *2'* — верхний съемный флан *3* — зажимная гайка; *4* — сталь кожух защитного стакана; *5*—эф зионная камера или обойма с об цами; *6* — внутренний кварце цилиндр; *7* — молибденовая спир *8* — стальные стойки печи; *9* — клянный приемник паров; *10*—вв нагревателя

цилиндра — этот момент соответствовал началу экспозиции. После о чания опыта камера спускалась в нижнюю часть насадки, которая за закрывалась заслонкой. В верхнем отсеке после пуска в него возд производилась смена приемника пара, и затем опыт повторялся сн

Такая конструкция прибора позволяла производить неограничен число опытов без нарушения вакуума в области эффузионной кам Кроме того, была возможность сократить продолжительность опыта, как можно было менять приемники, не дожидаясь охлаждения каме причем это не было связано с затруднениями в работе, как при зам интегральной методики эффузионных измерений на дифференциаль

Нагрев эффузионных камер производился токами высокой частоты. очность регулировки температуры ∓1,5°. Температура измерялась t — PtRh термопарой, прокалиброванной непосредственно в приборе о точкам плавления серебра, золота и меди. Эффузионные камеры (рис. 3) зготавливались из никеля с никелевыми и платиновыми вкладышами и иафрагмами. Площадь эффузионного отверстия была порядка $4 \cdot 10^{-3}$ *см*².

Количество испарившегося и сконденсировавшегося на приемнике ещества определялось после его смывания с коллектора бидистиллятом ли слабым раствором соляной кислоты весовым етодом (взвешивание в виде сульфата лития).

Данные весового метода сверялись с результатами микрообъемного титрования йода, образовавшегося после осаждения и разложения параерйодата лития, калия, железа. Для проверки тсутствия диссоциации окиси лития при спареии производились опыты, описанные ранее [6]. о количеству испарившегося вещества рассчивались скорость испарения и давление насыщенного пара. Полученные данные приведены табл. 1. Методом наименьших квадратов из этих еличин получено уравнение:

$$\lg P_{\text{ат}} = 7{,}4809 - 1{,}8397 / T.$$

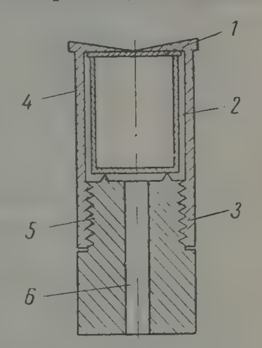


Рис. 3. Эффузионная камера: *1* — диафрагма; *2* — вкладыш; *3* — верхний корпус камеры; *4* — верхний конусный торец; *5* — пробка; *6* — отверстие для ввода термопары и подставки

Из наклона прямой, соответствующей этому равнению рассчитано

$$\Delta H_0^0 = 90{,}46 \text{ ккал / моль}.$$

Із экспериментальных данных по давлению пара вердой окиси лития и термодинамических поенциалов, рассчитанных в ИГИ АН СССР, вычислены теплоты сублимации окиси лития (табл. 2).

Полученные величины не имеют заметного хода с температурой, разброс их не превышает ∓0,5 *ккал/моль*. Расхождение этих величин с данными [4, 7] объясняется тем, что давление окиси лития определялось тими авторами в условиях, не исключавших взаимодействия окиси лития парами воды и углекислым газом из остаточного газа. Заметно отличаются от значения ΔH_0^0, полученного в настоящей работе, результаты исследования [5]. Данные работы [5] не многочисленны и получены для интервала температур в 100°. Они имеют заметную зависимость от температуры; кроме того, здесь также не была исключена возможность искажения езультатов за счет испарения более летучих соединений в присутствии ледов влаги и углекислого газа. Значения теплот сублимации окиси ли-

Таблица 1

Скорость испарения и давление насыщенного пара твердой окиси лития

Исходные вещества	T, °K	Продолжительность, секунды	Вес конденсата, г	Скорость испарения, г/см² сек	p, атм
$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$	1383	6060	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$9{,}858 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5145 \cdot 10^{-6}$
Li_2CO_3	1400	5230	$2{,}81 \cdot 10^{-4}$	$1{,}394 \cdot 10^{-5}$	$2{,}1500 \cdot 10^{-6}$
Li_2CO_3	1412	5228	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	$1{,}978 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0645 \cdot 10^{-6}$
$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$	1432	3570	$3{,}26 \cdot 10^{-4}$	$2{,}446 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8171 \cdot 10^{-6}$
То же	1437	5430	$6{,}84 \cdot 10^{-4}$	$3{,}374 \cdot 10^{-5}$	$5{,}2737 \cdot 10^{-6}$
»	1457	3600	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	$3{,}906 \cdot 10^{-5}$	$6{,}1487 \cdot 10^{-6}$
»	1473	2900	$7{,}46 \cdot 10^{-4}$	$6{,}890 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0909 \cdot 10^{-5}$
»	1475	3600	$8{,}70 \cdot 10^{-4}$	$6{,}474 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0263 \cdot 10^{-5}$
Li_2CO_3	1506	1385	$6{,}189 \cdot 10^{-4}$	$1{,}160 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8552 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Теплоты испарения твердой окиси лития при 0 °К

T, °К	p, *атм*	$\Delta\Phi$	$\Delta H_0^{\circ}/T$	ΔH_0°, *ккал/моль*	$\Delta \overline{H}_0^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}$, *ккал/моль*
1383	$1,515\cdot10^{-6}$	42,118	68,749	95,080	0,200
1400	$2,150\cdot10^{-6}$	42,006	67,941	95,608	0,327
1412	$3,065\cdot10^{-6}$	42,030	67,260	94,997	0,283
1432	$3,817\cdot10^{-6}$	41,971	66,765	95,786	0,506
1437	$5,274\cdot10^{-6}$	41,956	66,108	95,089	0,191
1457	$6,149\cdot10^{-6}$	41,896	65,742	95,391	0,111
1473	$1,091\cdot10^{-5}$	41,848	64,555	95,117	0,163
1475	$1,027\cdot10^{-5}$	41,840	64,672	94,971	0,309
1506	$1,855\cdot10^{-5}$	41,750	63,402	95,483	0,203
				Среднее	95,280±0,255

Таблица 3

Теплоты сублимации окиси лития по данным различных авторов

Интервал измерений, °К	ΔH_0° из наклона прямой, *ккал/моль*	ΔH_0° из спектроскопических данных, *ккал/моль*	Разница *ккал/моль*	Ссылка
1541—1669	159,540	98,018	38,478	[5]
1383—1506	90,459	95,283	4,836	

тия, рассчитанные нами из экспериментальных результатов указанны авторов, даны в табл. 3.

Полученная нами величина теплоты сублимации была подтвержден в работе А. М. Евсеева и Г. В. Пажарской, которые эффузионным мето дом получили $\Delta H_0^0 = 95{,}845$ *ккал/моль.*

Выводы

1. Сконструирован новый прибор, позволяющий измерять давлени пара веществ интегральным методом Кнудсена без нарушения вакуум в зоне исследуемых образцов.

2. Измерено давление пара твердой окиси лития в интервале темпе ратур 1388—1506° К и найдена зависимость $\lg p$ от температуры.

3. Из экспериментальных данных рассчитаны теплоты сублимации

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Lebeau, C. R., 136, 1256, 1903.
2. R. Forcrand, C. R., 144, 1409, 1907.
3. F. Jaeger, Acad. Amster. Verse, 22, 90, 1913.
4. A. Van-Arkel, U. Spitsbergen, Canad. J. Chem., 33, 446, 1955.
5. L. Brewer, J. Margrave, J. Phys. Chem., 59, 421, 1955.
6. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых, Изв. АН СССР, Металлургия и то ливо, 1, 150, 1959.
7. H. Hartman, W. Linke, F. J. A. T. Review of german Science. Inorganic Chen IV.

MEASUREMENT OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE OF SOLID LITHIUM OXIDE

***An. N. Nesmeyanov* and *L. P. Belykh* (Moscow)**

Summary

A new apparatus has been designed allowing the vapor pressure of substances to l measured by Knudsen's integral method without disturbing the vacuum in the zone the substance undergoing investigation.

The vapor pressure of solid lithium oxide has been measured over the temperatu range 1388—1506° K and the temperature relation of $\lg p$ has been found. The heat of su limation has been calculated from the experimental data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А. В. Командин и А. К. Бонецкая

Настоящая работа является продолжением работ [1, 2] по изучению язи между диэлектрическими свойствами и химическим строением мокул органических соединений в жидком и переохлажденно-жидком стояниях.

В этой работе приводятся результаты измерений диэлектрической процаемости метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, *о*-ацетоксиизойной кислоты, салипирина и бензофенона.

Способы получения, очистки, а также физические константы изученных единений приведены в наших работах [3, 4].

Экспериментальная часть

Измерение диэлектрической проницаемости производилось методом биений при тоте $1{,}72 \cdot 10^6$ *гц* на установке такого же типа, как описана в нашей работе [3]. Жидтной конденсатор для измерения диэлектрической проницаемости в жидком и переажденно-жидком состоянии описан в работе [1]. Для калибровки жидкостного иденсатора в качестве калибровочных жидкостей применялись бензол, диэтиловый ир, хлорбензол и дихлорэтан. Способы их очистки, физические константы и приня- значения диэлектрических проницаемостей приведены в работах [1, 3].

Абсолютная точность измерений диэлектрической проницаемости составляла %, относительная точность $\pm 0{,}1\%$.

Температура измерялась медно-константовой термопарой, прокалиброванной по идартным веществам в соответствии с требуемой температурой. В качестве реперк точек использованы температуры плавления: хлороформа, металлической ртути, ыреххлористого углерода, льда, тройная точка сульфата натрия, температура киия воды; проводилось также сравнение с нормальным термометром. Точность измеия температуры $\pm$ 0,2°. Приведенные в табл. 1—4 плотности измерены нами ранее для промежуточных температур они интерполированы по приведенным там уравнем прямых.

В табл. 1—4 приведены результаты измерений диэлектрической процаемости и плотности метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, цетоксибензойной кислоты, салипирина (молекулярного соединения ициловой кислоты и антипирина) и бензофенона, а также вычисленные чения общей и ориентационной поляризаций для жидкого и переажденно-жидкого состояния и коэффициентов межмолекулярного имодействия g Кирквуда.

Общая поляризация вычислялась по известному уравнению Дебая. ормационная поляризация $P_д$ для жидкого и переохлажденно-жидкого тояния принята равной молярной рефракции и вычислялась по извеому уравнению Лоренца — Лорентца. Коэффициент g Кирквуда [5] ислялся по уравнению:

$$g = \frac{[(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1) V_m - 9\varepsilon P_д]\, kT}{4\pi N \mu^2 \varepsilon}, \qquad (1)$$

μ — дипольный момент; ε — диэлектрическая проницаемость; V_m — ьный объем; k — постоянная Больцмана; N — число Авогадро; T — пература в °К.

Таблица 1

Метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты

Т. кип. 245—246° (760 *мм*), 127—128° (11 *мм*); d_4^{20} 1,1571; n_D^{20} 1,5340; $P_D = 44,33$; $\mu = 2,68 \cdot 10^{-18}$; $P_\mu = 146,7$; $M = 166,17$

t, °C	ε	d_4^t	V_m	$P_{общ.}$	$P_{ор}$	g
100,0	6,10	1,0769	154,30	97,51	53,18	1,24
87,0	6,60	1,1002	150,91	98,27	53,94	
67,5	7,20	1,1204	148,22	99,88	55,55	
58,0	7,50	1,1281	147,30	100,69	56,36	
47,0	7,80	1,1382	145,86	101,22	56,89	1,39
29,5	8,40	1,1564	143,60	102,12	57,85	
20,0	8,90	1,1651	142,62	103,27	58,94	
—3,0	9,60	1,1836	140,43	104,31	59,98	1,47
—13,2	9,90	1,1972	138,68	103,72	59,39	1,45
—21,5	10,20	1,2056	187,76	103,88	59,55	1,44
—26,5	10,40	1,2055	137,19	104,00	59,67	
—37,0	10,80	1,2181	136,18	104,26	59,93	1,44
—39,5	10,90	1,2234	135,73	104,17	59,84	
—43,0	11,00	1,2263	135,40	104,15	59,82	
—46,0	11,05	1,2292	135,18	104,02	59,75	1,41
—49,5	11,00	1,2329	134,82	103,71	59,38	
—51,5	10,90	1,2340	134,52	103,35	59,02	
—53,0	10,60	1,2361	134,30	102,32	58,00	
—55,0	9,90	1,2380	134,09	100,28	55,95	
—56,0	9,30	1,2380	134,09	98,41	54,08	1,07
—58,5	8,00	1,2415	133,76	93,64	49,31	
—60,0	6,80	1,2426	133,65	88,09	43,76	
—63,0	5,30	1,2450	133,33	78,54	34,21	0,46
—65,5	4,50	1,2486	133,02	70,66	26,33	
—67,0	4,10	1,2492	132,91	67,54	23,21	
—68,0	4,00	1,2500	132,80	66,40	22,07	
—77,5	3,60	1,2570	132,06	61,31	16,98	
—78,0	3,50	1,2580	131,96	59,98	15,65	0,18

Таблица 2

***о*-Ацетоксибензойная кислота (аспирин)**

Т. пл. $=135°$; d_4^{20} 1,2914; n_D^{20} 1,5623; $P_Д = 45,22$; $\mu = 4,36 \cdot 10^{-18}$; $P_\mu = 387,7$; $M = 180$

t, °C	ε	d_4^t	V_m	$P_{общ}$	$P_{ор}$	g
143,0	6,40	1,1967	150,8	96,77	51,55	0,538
120,0	6,43	1,2134	148,5	95,63	50,41	
98,0	6,45	1,2313	146,2	94,36	49,14	0,467
85,0	6,47	1,2414	145,1	93,72	48,50	
65,0	6,48	1,2565	143,6	92,65	47,43	0,418
60,0	6,55	1,2603	143,0	92,78	47,56	
55,0	6,50	1,2645	142,5	92,18	46,96	
50,0	6,48	1,2683	142,2	91,79	46,57	0,394
45,0	6,30	1,2720	141,8	90,44	45,22	
37,5	5,65	1,2778	141,2	85,69	40,47	0,305
34,0	5,35	1,2803	140,8	83,28	38,06	
24,8	4,40	1,2876	140,0	74,33	29,11	0,187
15,0	3,90	1,2951	139,0	68,37	23,15	
+5,0	3,65	1,3026	138,2	64,87	19,65	
—5,0	3,42	1,3102	137,8	61,39	16,17	0,092
—15,0	3,25	1,3181	137,0	58,57	13,35	0,075
—25,0	3,25	1,3258	136,0	58,23	13,01	0,07
—34,0	3,25	1,3328	135,1	57,93	12,71	

Таблица 3

Салипирин

пл. = 92,0°; d_4^{20} 1,2041; n_D^{20} 1,5920; $P_D = 91,71$; $\mu = 7,26 \cdot 10^{-18}$; $P_\mu = 1076,7$; $M = 326,34$

t, °C	ε	d_4^t	V_m	$P_{общ}$	$P_{ор}$	g
20,0	5,90	1,2042	271,0	169,14	77,43	0,23
15,0	5,00	1,2055	270,7	154,78	63,07	0,17
11,5	4,50	1,2066	270,4	145,65	53,93	
5,0	3,90	1,2084	270,1	132,74	41,03	
0,0	3,70	1,2100	269,8	127,80	36,09	0,09
—8,0	3,50	1,2130	269,0	122,27	30,56	
—18,0	3,50	1,2150	268,6	122,71	31,00	
—23,0	3,45	1,2166	268,2	120,60	28,89	0,06
—28,0	3,36	1,2180	268,0	117,97	26,26	
—33,5	3,33	1,2196	267,6	116,98	25,27	
—37,0	3,30	1,2207	267,4	116,02	24,31	
—38,5	3,30	1,2211	267,3	115,98	24,27	
—39,5	3,30	1,2212	267,2	115,97	24,26	0,05

Выше 20°, вследствие появления заметной электропроводности расплавленного липирина, измерить диэлектрическую проницаемость методом биений не удалось.

Таблица 4

Бензофенон

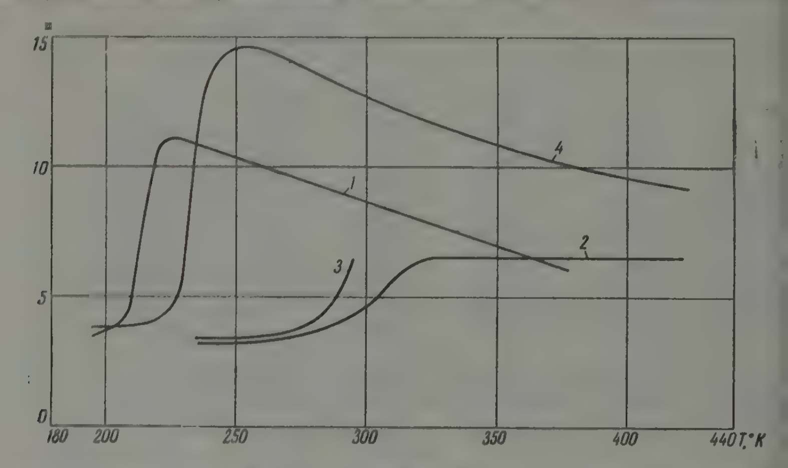
Т. пл. = 48,1°; d_4^{20}; 1,1128; n_D^{20} 1,6014; $P_Д = 56,12$; $\mu = 2,95 \cdot 10^{-18}$; $P_\mu = 177,6$; $M = 182,21$

t, °C	ε	d_4^t	V_m	$P_{общ}$	$P_{ор}$	g
147,0	9,20	1,0150	179,5	131,4	75,3	2,29
127,0	9,55	1,0304	176,8	130,9	74,8	
107,0	10,00	1,0458	174,2	130,7	74,6	2,20
87,0	10,55	1,0612	171,7	130,7	74,6	
67,0	11,15	1,0765	169,3	130,7	74,6	2,20
47,0	11,83	1,0921	166,8	130,6	74,5	
27,0	12,62	1,1073	164,6	130,8	74,7	
20,0	12,92	1,1127	163,8	130,9	74,8	2,18
7,0	13,50	1,1226	162,3	130,9	74,8	
—3,0	14,00	1,1300	161,2	131,0	74,9	2,18
—13,0	14,55	1,1378	160,1	131,1	75,0	
—18,0	14,60	1,1417	159,6	130,8	74,7	2,13
—23,0	14,70	1,1454	159,1	130,5	74,4	
—28,0	14,35	1,1493	158,5	129,4	73,3	2,00
—33,0	13,63	1,1530	128,7	127,7	71,6	
—35,0	13,10	1,1548	157,8	126,5	70,4	1,73
—38,0	12,10	1,1570	157,5	124,0	67,9	
—39,0	10,90	1,1581	157,3	120,7	64,6	
—41,0	9,00	1,1596	157,1	114,3	58,2	
—43,0	7,20	1,1608	157,0	105,8	49,7	0,76
—48,0	4,58	1,1650	156,4	85,1	29,0	
—53,0	4,05	1,1688	155,9	78,6	22,5	
—58,0	3,95	1,1727	155,4	77,0	20,9	0,24
—63,0	3,88	1,1763	154,9	75,9	19,80	
—73,0	3,80	1,1838	153,9	74,3	18,2	0,20

Для твердого бензофенона в интервале от —23 до 17° С ε = 3,30.

Приведенные в табл. 1—4 диэлектрические проницаемости для каж дого вещества являются средними значениями из серии опытов. Кажда серия для данного вещества состояла из 3—5 опытов. Полученные данны графически изображены на рис. 1.

Приведенные перед каждой таблицей температуры плавления, пло ности, показатели преломления, дипольные моменты и ориентационны



Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры: 1—метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, 2 — *о* ацетоксибензойной кислоты, 3 — салипирина, 4 — бензофенона

поляризации измерены нами ранее и взяты из нашей работы [3], для бен зофенона из [4, 6]. Деформационные поляризации вычислены из показа теля преломления и плотности при 20°, приведенных перед каждой таб лицей.

Обсуждение результатов

Ход кривых зависимости диэлектрической проницаемости от темпера туры для изученных соединений сохраняет те же общие закономерности которые наблюдались нами в изученных ранее соединениях [1, 2], а имен но: с понижением температуры диэлектрическая проницаемость увеличи вается, достигает максимума и затем, в узком интервале температур быстро падает до малых значений, близких к квадрату показателя прелом ления и характеризующих электронную и атомную поляризации. В каж дом гомологическом ряду кривые $\varepsilon - T$ располагаются в соответстви с величиной молекулярного веса: низшие члены имеют более высокие зна чения диэлектрической проницаемости по сравнению с высшими при все измеренных температурах.

Из сравнения кривых, полученных в данной работе, с кривыми пре дыдущих работ [1, 2] видно, что кривая температурной зависимости дл метилового эфира *о*-гидроксибензойной кислоты лежит выше кривой ме тилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, последняя почти совпада с кривой этилового эфира *о*-гидроксибензойной кислоты. Молекулярны вес первого эфира равен 152,14, а два последних эфира имеют один и то же молекулярный вес M = 166,17. Следовательно, кривые располагаютс в соответствии с величиной молекулярного веса, как наблюдалось нам ранее в гомологическом ряду сложных эфиров *о*-гидроксибензойной ки лоты. Все три кривые идут почти параллельно, что указывает на близки

мпературный коэффициент $\Delta\varepsilon/\Delta T$ для всех трех эфиров. Температуры , соответствующие точкам перегиба на кривых $\varepsilon - T$, для изученных единений имели следующие значения: для метилового эфира о-метоксибензойной кислоты $T_3 = 214°$ К, бензофенона $T_3 = 232°$ К, салипирина $T_3 = 291°$ К и о-ацетоксибензойной кислоты $T_3 = 305°$ К.

Кривая о-ацетоксибензойной кислоты в интервале температур 240—° К идет значительно ниже кривой метилового эфира о-метоксибензойной кислоты, и температурный коэффициент ее близок к нулю, а температура T_3 выше на 91°, что, по-видимому, обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи в о-ацетоксибензойной кислоте.

Полную кривую температурной зависимости диэлектрической проницаемости для салипирина получить не удалось, ввиду появления заметной проводимости салипирина, начиная с 290° К, исключавшей возможность измерения диэлектрической проницаемости методом биений. Кривая температурной зависимости бензофенона лежит выше остальных кривых изученных соединений, что, по-видимому, обусловлено образованием кетонной группы с двумя циклическими кольцами.

Выводы

1. Измерены диэлектрические проницаемости при частоте $1{,}72 \cdot 10^6$ гц в интервале температур 200—400° К следующих органических соединений в жидком и переохлажденно-жидком состоянии: метилового эфира о-метоксибензойной кислоты, о-ацетоксибензойной кислоты, салипирина и бензофенона.

2. Вычислены общая и ориентационная поляризация и коэффициент g Кирквуда в том же интервале температур.

3. Обсуждается ход температурных кривых в связи с химическим строением изученных соединений.

Поступила
5.VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Командин и А. К. Бонецкая, Ж. физ. химии, 33, 1959.
2. А. В. Командин и В. Я. Росоловский, Ж. физ. химии, 33, 1959.
3. А. В. Командин и А. К. Бонецкая, Ж. физ. химии, 28, 1954.
4. А. В. Командин и А. К. Бонецкая, Ж. физ. химии, 33, 1959.
5. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
6. Granier, C. R., 223, 893, 1946.

THE DIELECTRIC CONSTANT OF SOME ORGANIC COMPOUNDS OVER A BROAD TEMPERATURE RANGE

A. V. Komandin and A. K. Bonetskaya (Moscow)

Summary

The dielectric constants of methyl o-methoxybenzoate, o-acetoxybenzoic acid, salipyrine and benzophenone have been measured in the liquid and supercooled states over the temperature range 200—400° K at external field frequencies $1.72 \cdot 10^6$ Hz/sec. The total and orientation polarizations as well as Kirkwood's g coefficient have been calculated over the same temperature range.

The shape of the ε—T curves has been discussed from the standpoint of the chemical structure of the compounds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Л. А. Казицына, О. А. Реутов и З. Ф. Бучковский

Продолжая начатые ранее [1] работы по изучению строения и свойст двойных диазониевых солей, мы исследовали инфракрасные спектры ряд соединений. В нашу задачу входило исследовать изменения, которы происходят в инфракрасных спектрах поглощения в зависимости от ха рактера заместителя в пара-положении арильного радикала и металла входящих в состав двойной диазониевой соли. Для этой цели мы выбрал поглощение тройной связи N≡N, что удовлетворяло как химической ст роне задачи, так и спектроскопической простоте ее решения.

Следовало ожидать, что положение, интенсивность и характер полос тройной связи будут реагировать на указанные изменения строени двойных диазониевых соединений. Известно, что спектроскопически э полоса легко идентифицируется, так как в области 2100—2350 $см^{-1}$, г она расположена, данные соединения иных полос поглощения не имею

Впервые инфракрасные спектры двойных диазониевых солей изуч лись в работах [2, 3]. Они установили, что поглощение тройной свя является наиболее характерным в спектре диазониевых соединени

В качестве объекта исследования мы выбрали двойные диазониев соли состава n-$XC_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$, где X = H, CH_3, Cl, CH_3O, NO C_2H_5OOC, а Me = Fe^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Zn^{2+}. Кроме того, в этой ж области мы сняли спектры для соответствующих арилдиазонийхлорид и их борфторидов.

Экспериментальная часть

Все вещества снимались на однолучевом спектрофотометре ИКС-11 с призмой фтористого лития. Образцы приготовлялись или в виде густой суспензии мелко ра тертого вещества и вазелинового масла, или в виде раствора в абсолютных ацетоне и метаноле.

Градуировка прибора производилась по эталонным спектрам (нормалям) атмосфе ной влаги с CO_2 и паров хлористого водорода.

Хлориды диазосоединений, соответствующие анилину, n-толу дину, n-хлороанилину, n-нитроанилину, n-анизидину и n-карбэтоксианилину, пол чались по Кневенагелю.

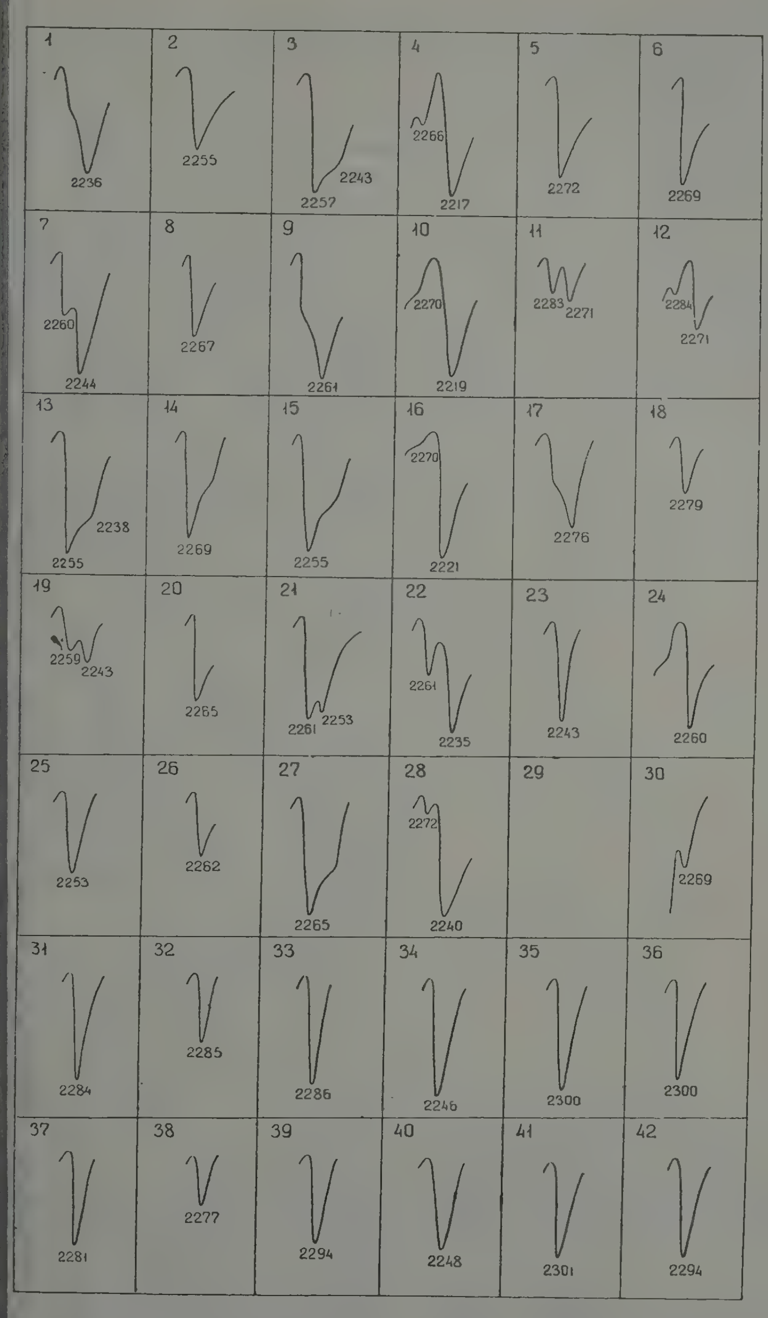
Борфториды диазосоединений, соответствующие выше пер численным аминам, синтезировались по методу Старки [4]; борфторид n-этоксифени диазония получен по Роэ [5].

Двойные соли хлоридов диазосоединений с хлорид ми металлов получались приливанием водного, солянокислого раствора хлорида м талла к охлажденному раствору хлорида диазосоединения. Двойные соли с треххл ристой сурьмой получались по Мэю [6], с треххлористым железом, хлористым кадми и хлористым цинком по методике К. А. Кочешкова и А. Н. Несмеянова [7], с Hg по методике А. Н. Несмеянова [8]. Раствор хлорида n-карбэтоксифенилдиазония товился по Данну [9].

Все вещества перед измерениями тщательно очищались путем многократного оса дения эфиром из раствора в метиловом спирте с последующим высушиванием в ваку ном эксикаторе.

Результаты. Экспериментальные данные по спектрам двойн диазониевых солей в твердом состоянии (паста в вазелиновом масл в области валентных колебаний N≡N приведены в табл. 1 и на рис.

В табл. 1 в последних строке и столбце приведены разности част ($\Delta\nu$, $см^{-1}$), которые отвечают изменению частоты максимума поглощен



1. Спектры поглощения двойных диазониевых солей состава *n*-X $C_6H_4N_2Cl \cdot$ l_n в области 2100—2400 *см*$^{-1}$ (нумерация спектров отвечает нумерации соединений (в табл. 1)

для данного ряда соединений. Из приведенных значений видно, что п[о]ложение полосы поглощения связи N═N определяется практически в од[и]наковой степени как заместителем в ароматическом кольце, так и [не]органической частью молекулы: так, частоты максимумов поглощен[ия] двойных диазониевых солей с различными металлами изменяются в инте[р]вале от 30 до 64 $см^{-1}$, и интервал 30—58 $см^{-1}$ характеризует предел изм[е]нений частот для различных за[ме]щенных арильных радикалов п[ри] одном и том же металле.

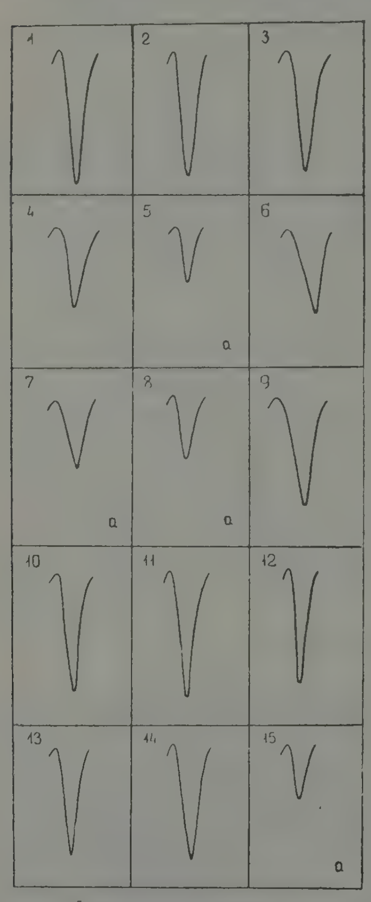


Рис. 2. Спектры поглощения двойных диазониевых солей состава X — $C_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$ в области 2100—2400 *см* для растворов (нумерация спектров отвечает нумерации соединений в табл. 2)

На основании полученных экс[пе]риментальных данных нам не у[да]лось вывести прямой зависимос[ти] между сдвигами полос поглощени[я в] области 2100—2350 $см^{-1}$ и строе[ни]ем двойных диазониевых солей.

Особенностью инфракрасных с[пе]ктров двойных диазониевых со[лей] с хлоридами металлов в исслед[уе]мой области является сложный [ха]рактер полос поглощения. Для [не]которых соединений имеются хо[ро]шо разделенные две полосы [на]пример, для $(n\text{-}NO_2\,C_6H_4N_2Cl)_2CdC[l_2]$, $n\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$, n-C[...] $C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$], для других [на]блюдается более или менее яр[ко] выраженная асимметричность пол[осы], т. е. наличие неразрешенного мак[си]мума [например $(n\text{-}CH_3C_6H_4N_2C[l])$ $CdCl_2$, $(C_6H_5N_2Cl)_2CdCl_2$, $(C_6H_5N_2C[l])$ $ZnCl_2$], и лишь ограниченное чи[сло] соединений имеют один симметри[чно] построенный пик, характеризую[щий] тройную связь N≡N [наприм[ер] $n\text{-}NO_2C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$, $n\text{-}NO_2C_6H_4N_2[Cl]$ $\cdot SbCl_3$, $(n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl)_2ZnC[l_2]$, $n\text{-}ClC_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$].

Напротив, борфториды иссле[до]ванных арилдиазониевых солей от[ли]чаются наличием одного интенсив[но]го и симметричного пика погло[ще]ния, положение которого определя[ет]ся очень узкими пределами (230[0—]2284 $см^{-1}$), за исключением б[ор]фторида n-метоксифенилдиазо[ния] (2246 $см^{-1}$).

Следует заметить, что вооб[ще] алкоксипроизводные в исследован[ных] рядах отличаются от остальных [со]единений, давая наиболее низкие з[на]чения частот [2217 $см^{-1}$ для [n-] $CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$, 2219 $см^{-1}$ [для] $(n\text{-}CH_3OC_6H_4N_2Cl)_2CdCl_2$]. Нам кажется, что это является общей чер[той] алкоксипроизводных, так как спектр полученного нами борфтор[ида] n-этоксифенилдиазония имеет максимум при 2246 $см^{-1}$.

Если исключить из рассмотрения алкоксипроизводные, то мож[но] отметить «стабилизирующее» влияние Sb^{3+} ($\Delta\nu = 22\ см^{-1}$) и BF^-_4 ($\Delta\nu$ $= 16\ см^{-1}$).

Таблица 1

Значения частот максимумов поглощения двойных диазониевых солей состава n-X $C_6H_4N_2ClMeCl_n$ (в $см^{-1}$)

X / Me	CH_3	Cl	H	CH_3O	NO_2	C_2H_5OOC	$\Delta\nu$, $см^{-1}$
Fe^{3+}	[1] 2236 —	[2] 2255	[3] 2257 (2243)	[4] 2217 2266	[5] 2272	[6] 2269	55
Cd^{2+}	[7] 2244 2260	[8] 2267	[9] 2261 —	[10] 2219 (2270)	[11] 2283 2271	[12] 2271 2284	64
Hg^{2+}	[13] 2255 (2238)	[14] 2269 —	[15] 2255 —	[16] 2221 (2270)	[17] 2276 —	[18] 2279	58
Sb^{3+}	[19] 2243 2259	[20] 2265	[21] 2261 2253	[22] 2235 2261	[23] 2243	[24] 2260 —	30
Zn^{2+}	[25] 2253	[26] 2262	[27] 2265 —	[28] 2240 2272	[29]	[30] 2269	29
BF_4^-	[31] 2284	[32] 2285	[33] 2286	[34] 2246	[35] 2300	[36] 2300	54
Cl^-	[37] 2281	[38] 2277	[39] 2294	[40] 2248	[41] 2301	[42] 2294	53
$\Delta\nu$, $см^{-1}$	48	30	39	31	58	40	

Таблица 2

Значение частот в $см^{-1}$ максимумов поглощения двойных диазониевых солей в растворе

X / Me	CH_3	Cl	H	Состав
Fe^{3+}	[1] 2265	[2] 2281	[3] 2281	n-$XC_6H_4N_2ClFeCl_3$
Sb^{3+}	[4] 2263	[5] 2279*	[6] 2284	$м$-$XC_6H_4N_2ClSbCl_3$
Zn^{2+}	[7] 2260*	[8] 2279*	[9] 2281	$[n\text{-}XC_6H_4N_2Cl]_2ZnCl_2$
BF_4^-	[10] 2271	[11] 2280	[12] 2288	n-$XC_6H_4N_2BF_4$
Cl^-	[13] 2267	[14] 2278	[15] 2281	n-$XC_6H_4N_2Cl$

* Снято в спиртовом растворе, остальные в ацетоновом.

Из табл. 1 видно, что поглощение хлоридов арилдиазония близко по арактеру и положению полос к поглощению борфторидов.

Для выяснения причин сложной природы поглощения в области ва-ентных колебаний N≡N двойных солей с металлами мы сняли в этой бласти спектры растворов соответствующих арилдиазонийхлоридов и войных диазониевых солей (ограниченное число примеров определяется лохой растворимостью некоторых соединений).

Результаты, полученные по поглощению растворов двойных диазо-иевых солей, сведены на рис. 2 и в табл. 2.

Все исследованные соединения имеют в растворе только одну интен-ивную симметричную полосу. Частоты максимумов поглощения двойных иазониевых солей для данного заместителя близки между собой и прак-ически равны частотам максимума поглощения хлорида диазония. Это

является общим, независимо от того, имел ли спектр данной двойн соли в твердом состоянии один или два максимума. Следовательно, органическая соль, входящая в состав двойной соли, не оказывает вли ния на положение максимума в растворе, а определяется оно толь заместителем в бензольном ядре.

Интересно, что частоты максимумов хлоридов арилдиазония и дво ных диазониевых солей с BF_4^- почти одинаковы как в твердом состояни так и в растворе.

Обсуждение результатов

Двойные диазониевые соли принято считать ионными соединениям в которых роль катиона играет арилдиазоний ArN_2^+, роль аниона — ком лекс металла с галогенами. Чатауэй с сотрудниками [10] предложили э строение для двойных диазониевых солей хлоридов арилдиазония с хл ридом свинца и платины. Они представили эти соединения в следующ виде:

$$(ArN_2)_2\left[\begin{matrix} Cl & & Cl \\ Cl & Pt & Cl \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right]; \qquad (ArN_2)_2\left[\begin{matrix} Cl & & Cl \\ Cl & Pb & Cl \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right].$$

При таком ионном представлении характер инфракрасного спект двойных диазониевых солей в интересующей нас области определяет в основном строением катиона ArN_2^+ и лишь в незначительной степе может оказывать влияние анионная часть. Также не следует ожида больших разниц в частотах максимумов в спектрах двойных диазониев солей в растворе и в твердом состоянии.

Указанную зависимость обнаружил Уэтсел [3], в нашей работе о подтверждена на примере хлоридов и борфторидов арилдиазония: данных, представленных в табл. 1 и 2 для хлоридов и борфторидов ари диазония, видно, что частоты характерных максимумов связи $N\equiv$ ионно построенных диазониевых солей в растворе и в твердом состоян близки.

То же можно сказать о спектрах двойных диазониевых сол в растворе: частоты их максимумов близки к частотам макс мумов хлоридов и борфторидов диазония, что говорит о ионном строен этих солей. Отсюда ясно незначительное влияние анионной части спектр двойных диазониевых солей в растворе. Спектры двойных диаз ниевых солей в твердом состоянии трудно объяснить, если считать стр ние этих солей ионным. Неожиданным является расщепление максимум и влияние на положение максимумов хлорида металла. Мы считаем ма вероятным расщепление максимумов за счет влияния кристаллическ решетки, так как было бы удивительным расщепление максимумов толь у некоторых двойных диазониевых солей и полное отсутствие его у вс борфторидов.

Нам представляется более вероятным, что между строением бо фторидов арилдиазония, с одной стороны, и изученных нами твердых дво ных диазониевых солей хлоридов металлов, с другой стороны, имеет определенное различие.

Трудно представить себе, что в молекулах рассматриваемых двойн диазониевых солей катион арилдиазония может находиться во внутренн сфере комплекса. Однако можно было бы предположить, что катион ди зония не вполне независим от центрального атома металла, и что меж ними имеется некоторое (пусть даже очень слабое) взаимодействие, ос ществляемое за счет свободной электронной пары концевого азота.

Особое положение борфторидов арилдиазония в таком случае бы бы понятным, так как в их молекулах какое-либо взаимодействие ато бора с катионом диазония (кроме чисто электростатического) принц пиально невозможно.

Мы считаем в настоящее время еще нецелесообразным высказыва

кончательные суждения о строении тех или иных твердых двойных диазониевых солей. Мы хотим лишь обратить внимание на то обстоятельство, то влияние металла на положение максимума и на его расщепление становится более понятным, если допустить возможность дополнительного заимодействия между катионом арилдиазония и атомом металла. Вопрос тот требует дальнейшего изучения.

Выводы

1. Сняты инфракрасные спектры поглощения в области 2100—2350 $см^{-1}$ 0 двойных диазониевых солей состава n-$XC_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$, где $X = H$, CH_3, Cl, CH_3O, NO_2, C_2H_5OOC, а $Me = Fe^{3+}$, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Zn^{2+}; а также соответствующих арилдиазонийхлоридов и арилдиазонийборфторидов. Для 15 соединений, кроме спектров в твердом состоянии, сняты спектры растворов.

2. Обнаружено, что положение полосы поглощения связи N≡N для соединений в твердом состоянии определяется как заместителем в ароматическом кольце, так и неорганической частью молекулы.

3. Наблюдено, что для исследованных двойных диазониевых солей в твердом состоянии (за исключением борфторидов) появляется сложная структура спектра в области N≡N валентных колебаний, которая в растворе исчезает, и положение максимума поглощения становится близким к положению максимума поглощения связи N≡N соответствующих арилдиазонийхлоридов и борфторидов.

Поступила
8.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, Докл. АН СССР, 87, 73, 1952; О. А. Реутов, В. В. Кондратьева, Ж. общ. химии, 24, 1259, 1954; О. А. Реутов, А. Марковская, Докл. АН СССР, 98, 979, 1954; О. А. Реутов, А. Марковская и А. Н. Ловцова, Докл. АН СССР, 99, 269, 1954; О. А. Реутов, О. А. Птицына, Докл. АН СССР, 102, 291, 1955; О. А. Реутов, А. Марковская, Р. Е. Мардалейшвили, Докл. АН СССР, 104, 253, 1956; Ж. физ. химии, 30, 2533, 1956; О. А. Реутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 943, 1956; О. А. Реутов, О. А. Птицына и Н. Д. Патрина, Ж. общ. химии, 28, 588, 1958.
2. M. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, R. L. Werner, J. Chem. Soc., 276, 1955.
3. K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3360, 1956.
4. E. B. Starkey, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1479, 1937.
5. А. Роэ, «Органические реакции», сб. 5, стр. 167.
6. P. May, J. Chem. Soc., 101, 1037, 1912.
7. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, Ж. общ. химии, 6, 144, 1936.
8. A. H. Несмеянов, Ber., 62, 1010, 1929.
9. O. Dann, Ber., 82, 72, 1949.
10. F. D. Chattaway, F. L. Garton, G. D. Parkes., J. Chem. Soc., 125, 1980, 1924.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF DOUBLE DIAZONIUM SALTS

L. A. Kazitsyna, O. A. Reutow and *Z. F. Bychkovskiĭ* (*Moscow*)

Summary

The infrared absorption spectra of 30 double diazonium salts of the composition p-$XC_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$, where X = H, CH_3, Cl, CH_3O, NO_2, C_2H_5OOC and Me = Fe^{+3}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Sb^{+3}, Zn^{+2}, and of the corresponding aryldiazonium chlorides and boronfluorides have been measured over the range 2100—2350 cm^{-1}. For 15 compounds besides the spectra of the solids, those of the solutions were also determined. For compounds in the solid state the position of the N≡N absorption bands is determined both by the substituents of the aromatic ring as well as by the inorganic part of the molecule. In the case of the solid double diazonium salts (excepting the boron fluorides) a complex structure of the spectra has been observed in the region of the N≡N frequencies disappearing in solution, the position of the N≡N absorption maximum (in solution) approaching that for maximum absorption of the bond in the corresponding aryldiazonium chlorides and boronfluorides.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 4

ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОГЛОЩЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ТРИПАФЛАВИНА

В. Ф. Фокин

Влияние растворителя на поглощательную и излучательную способность молекул изучалось неоднократно многими авторами. Было показано, что в ряде случаев растворитель существенно влияет на время жизни возбужденного состояния, на форму и положение спектров поглощения и излучения.

Нами исследовалось влияние муравьиной кислоты на спектры поглощения и излучения трипафлавина. Для исследований бралась 85%-ная продажная муравьиная кислота, марки «ч. д. а». Спектры поглощения промерялись на установке, состоящей из двойного монохроматора, фотоумножителя с гальванометром и источников питания. Аналогичная установка была собрана и для измерения спектров флуоресценции, в которой вместо двойного монохроматора был взят одиночный.

Спектру поглощения трипафлавина в воде, лежащему в видимой области, соответствует максимум поглощения при длине волны $\lambda = 446\ m\mu$. При добавлении в раствор муравьиной кислоты происходит понижение указанного максимума поглощения и появление второго максимума в фиолетовой области. Как видно из рис. 1, спектр поглощения трипафлавина в муравьиной кислоте имеет хорошо выраженный максимум при $\lambda = 406\ m\mu$ и неярко выраженный максимум при $\lambda = 446$ mμ, соответствующий максимуму поглощения трипафлавина в воде. Если идти в обратном направлении, т. е. в кислый раствор добавлять воду, то и изменения будут происходить соответственно в обратном порядке (уменьшение максимума в фиолетовой области и рост максимума при $\lambda = 446$ mμ).

Изменение спектров поглощения красителей и, в частности, акридина и его производных в зависимости от влияния среды изучалось рядом авторов [1—3]. У 3,6-диаминоакридина, который родствен по строению трипафлавину и имеет максимум поглощения в воде при $\lambda = 446$ mμ при переходе к кислым средам также происходит изменение спектров поглощения. Эти изменения ведут к сдвигу спектров поглощения в длинноволновую часть, а спектров излучения — в коротковолновую [2].

Изменения как спектров поглощения, так и спектров излучения трипафлавина в муравьиной кислоте в зависимости от содержания кислоты в растворе коренным образом отличаются от изменений у производных акридина при уменьшении pH раствора.

Для того чтобы показать, что изменения, происходящие с трипафлавином в муравьиной кислоте, не являются следствием изменения pH раствора, в качестве растворителей были взяты другие кислоты водный раствор щавелевой кислоты, уксусная, соляная, серная кислота. Максимумы поглощения для этих растворов, как и в случае 3,6-диаминоакридина, сдвигаются в длинноволновую сторону (табл. 1). Естественно предположить, что в этих случаях имеет место влияние среды pH на спектры поглощения. Для трипафлавина в муравьиной кислоте изменения спектров в корне отличны от изменений их в других кислотах.

Известно, что муравьиная кислота проявляет альдегидные свойства. С целью установления связи ее альдегидных свойств с характером изме-

[...]ния спектров поглощения в муравьиной кислоте был снят спектр погло[ще]ния трипафлавина в формалине. Максимум поглощения в формалине [ок]азался сдвинутым по отношению к максимуму трипафлавина в воде [в с]торону длинных волн (табл. 1).

Таблица 1

Положение максимума поглощения трипафлавина в различных средах (mμ)

[В]ода	Соляная кислота	10% серная кислота	Этиловый спирт	Формалин	Уксусная кислота	Щавелевая кислота $5 \cdot 10^{-2}$ г/см²
[4]46	462	459	461	450,5	452,5	450,5

Наличие двух максимумов поглощения и их зависимость от содержания [ки]слоты в растворе наводит на мысль о существовании двух форм трипафла[вин]а в муравьиной кислоте. Если растворить в воде остаток после испа-

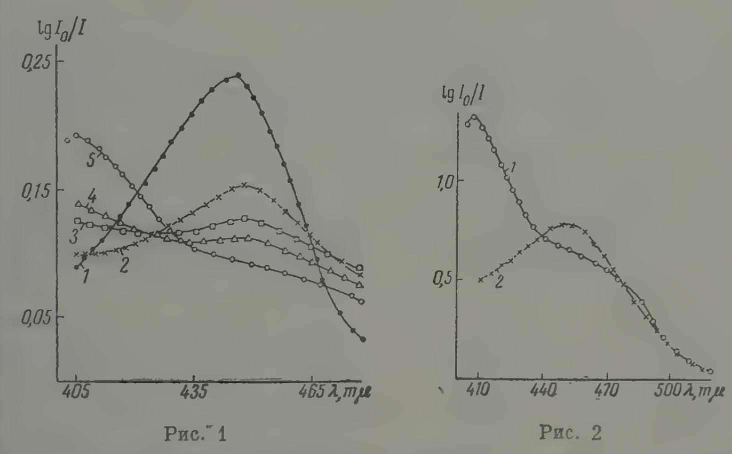


Рис. 1 Рис. 2

[Рис]. 1. Зависимость спектров поглощения трипафлавина $c=10^{-5}$ *моль/л* от содержания [мур]авьиной кислоты в растворе: *1* — водный раствор трипафлавина; *2* — трипафлавин [в 1]4%-ном растворе HCOOH; *3* — трипафлавин в 35,5%-ном растворе HCOOH, *4* — [три]пафлавин в 68%-ном растворе HCOOH; *5* — трипафлавин в 85%-ном растворе HCOOH

[Рис]. 2. *1* — спектр поглощения трипафлавина $c=10^{-4}$ *моль/л* в 85%-ном растворе му[рав]ьиной кислоты; *2* — спектр поглощения трипафлавина $c=10^{-4}$ *моль/л* в воде после испарения муравьиной кислоты

[...]ния муравьиной кислоты (испарение происходило при комнатной тем[пер]атуре), то его максимум поглощения будет соответствовать максимуму [по]глощения трипафлавина в воде, но поглощение будет меньше, чем для [той] же концентрации свежеприготовленного раствора, и оно приблизи[тел]ьно соответствует поглощению трипафлавина в 85%-ной муравьиной [ки]слоте в области 440—520 mμ (рис. 2). Очевидно, в данном случае мы име[ем] спектр первой формы, соответствующей трипафлавину в воде.

Муравьиная кислота оказывает также и тормозящее действие на ход [обе]сцвечивания трипафлавина под действием видимого света. Облучение [про]изводилось киловаттной лампой в течение часа. Если трипафлавин [в в]оде сильно обесцвечивается под действием видимого света, то в му-

равьиной кислоте после часа облучения никаких изменений в спект поглощения не наблюдалось. Отношения коэффициентов поглощения п длинах волн $\lambda = 405$ mμ и $\lambda = 445$ mμ до и после облучения в зависимос от содержания кислоты в растворе даны в табл. 2.

Таблица

Отношения коэффициентов поглощения трипафлавина до и после часа облучен при различных концентрациях муравьиной кислоты в растворе

	c, %	0	8,5	17	25,5	34	42,5	51	59,5	68	76,5	8
405mμ	$\frac{k}{k'}$	1,01	1,00	1,05	1,06	0,99	1,00	1,00	1,04	1,01	1,02	1,
445mμ	$\frac{k}{k'}$	1,72	1,41	1,36	1,26	1,19	1,15	1,09	1,05	1,01	1,02	1,

k — коэффициент поглощения раствора до облучения; *k'* — коэффициент пог щения раствора после облучения.

Подтверждением существования двух форм трипафлавина в мурав ной кислоте является зависимость спектров излучения от области в буждения. Для возбуждения применялась лампа накаливания в комб нации с двумя фильтрами СС-8 и ЖС-12, выделяющими область с мак мумом на $\lambda = 459$ mμ, а также в комбинации с фильтром ФС-7. При реходе от фиолетового света к синему максимум излучения несколь

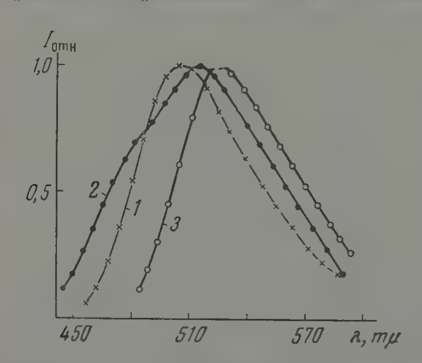


Рис. 3. Зависимость спектров флюор ценции трипафлавина $c=10^{-5}$ *моль/* 85%-ном растворе муравьиной кисл от спектральной области возбуждаю го света: *1* — спектр флуоресцен трипафлавина в воде при возбужде через фильтр ФС-7; *2*— спектр флуор ценции трипафлавина в 85% мурав ной кислоте при возбуждении че фильтр ФС-7; *3* — спектр флуоресц ции трипафлавина в 85%-ной мура иной кислоте при возбуждении че фильтры СС-8 и ЖС-12 $\lambda_{макс.}=459$ m

смещается в сторону длинных волн, и уменьшается излучение в корот волновой части спектра (рис. 3). Спектр флуоресценции трипафлави в муравьиной кислоте сдвинут по отношению к спектру водного раство в длинноволновую сторону. Для водного раствора спектр флуоресцен не зависит от области возбуждения.

Выводы

1. Спектр поглощения трипафлавина в муравьиной кислоте сдвигает в коротковолновую сторону и имеет два максимума, а спектр излучения в длинноволновую.

2. Эти изменения спектров нельзя объяснить изменением pH раство

3. Трипафлавин в 85%-ном растворе муравьиной кислоты имеет формы, причем вторая форма, возможно, образуется замещением водоро ного атома при кольцах некоторыми группами, что и приводит к отчет вому гипсохромному эффекту [4].

4. Соотношение между формами зависит от соотношения концентраций воды и муравьиной кислоты в растворе.
5. Муравьиная кислота оказывает тормозящее действие на фотообесцвечивание трипафлавина.

Крымский педагогический институт им. М. В. Фрунзе

Поступила 9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Константинова-Шлезингер, Ж. физ. химии, 11, 772, 1938.
2. Л. В. Левшин, А. Н. Хованский, Оптика и спектроскопия, 2, 747, 1957.
3. P. Graig and L. N. Short., J. Chem. Soc., 419, 1945.
4. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, Москва—Ленинград, 1947.

THE EFFECT OF FORMIC ACID ON THE ABSORPTION AND FLUORESCENCE OF TRYPAFLAVINE

V. F. Fokin *(Simferopol)*

Summary

The absorption spectrum of trypaflavine in formic acid shifts to the shorter wavelength region and exhibits two maxima, whereas the emission shifts in the direction of longer waves.

The change in the spectra can not be explained by changes in pH. In 85% formic acid trypaflavine is present in two forms, the second possibly due to substitution of hydrogen in the rings by bulky groups, leading to a distinct hypsochromic effect (4). The ratio of the two forms depends upon the water-formic acid ratio of the solution. Formic acid has a retarding effect on the photo-decolorization of trypaflavine.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№*

МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНОГО АКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ХЛОРМЕТАНОВ

II. РАСПАД ХЛОРОФОРМА

А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова

В нашей первой статье [1] были приведены результаты изучения терм ческого распада четыреххлористого углерода и хлористого метила. Эт результаты приводят к выводу, что молекулы этих соединений распадаю ся с разрывом связи C — Cl и отщеплением атома хлора.

В случае хлороформа, по мнению Самелюка и Бернштейна [2], недавн изучавших его распад, также первично происходит отщепление атома C

Как будет видно дальше, наши данные, однако, противоречат пре ставлению о радикальном механизме распада для хлороформа и хлор стого метилена и заставляют придти к выводу, что распад этих соедин ний происходит по принципиально отличному пути.

Экспериментальная часть

Распад хлороформа изучался на струевой вакуумной установке (см. [1]). Пода хлороформа в струю осуществлялась так же, как в случае CCl_4.

Анализ продуктов производился в основном так же, как в случаях CCl_4 и CH_3 Для определения дейтеросостава хлористого водорода в опытах с тяжелым хлорофо мом $CDCl_3$ смесь DCl и HCl, образовавшаяся в реакции, взаимодействием CH_3MgJ п реводилась соответственно в CH_3D и CH_4.

Содержание CH_3D в смеси определялось масс-спектрометрически.

Специально поставленные опыты показали, что состав заранее приготовленн смеси HCl и DCl с точностью до 1% совпадает с составом полученной смеси CH_4 и CH_3 Толуол и непрореагировавший хлороформ не мешают этому определению.

Р е а к т и в ы. Толуол получался гидролизом чистой *n*-толуолсульфокислоты при регонке с перегретым водяным паром и очищался перегонкой на колонке (т. кип. 110, n_D^{20} 14968).

Хлороформ («чистый») очищался перегонкой на колонке (т. кип. 61,3°, n_D^{20}1,446

Дейтерохлороформ синтезировался реакцией хлораля с K_2CO_3 в среде D_2O.

$$CCl_3COH \xrightarrow[D_2O]{OD^-} CCl_3D + HCOO^-.$$

Масс-спектроскопический анализ показал, что полученный дейтерохлорофо содержит 95% CCl_3D. В опытах по изучению изотопного эффекта по такой же сх синтезировался обычный хлороформ.

К и н е т и к а р а с п а д а. Продуктами распада хлороформа являю ся в основном HCl и C_2Cl_4, а также C_2Cl_6, $CHCl_5$ и другие [2]. В наш работе количественно определялись HCl и C_2Cl_6.

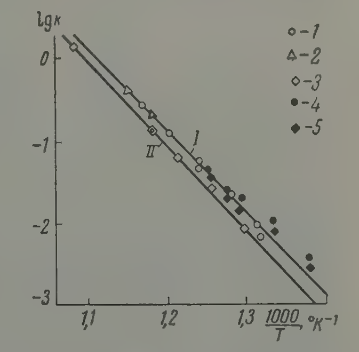
Распад $CHCl_3$ изучался в струе толуола и без газа-носителя при 48 599°. Первые же опыты по измерению скорости распада $CHCl_3$ (скоро определялась по HCl) привели к неожиданным результатам. Оказало что хлороформ распадается с заметно большей скоростью, чем CCl_4 (поч в 15 раз при 559°). Между тем радикальный распад $CHCl_3$ должен был идти медленнее, чем распад CCl_4 (энергия связи C — Cl в хлорофор выше, чем в CCl_4).

Опыты в струе толуола показали почти полное отсутствие дибенз в продуктах реакции.

Таблица 1

$t°$, C	P_{CHCl_3}, *мм* рт. ст.	$P_{толуола}$, *мм* рт. ст.	τ_k, сек$^{-1}$	k_1, сек	$\frac{[C_2Cl_6]}{[HCl]}$
510	20,5	—	1,05	0,0170	7,8
510	20,7	—	1,05	0,0172	8,7
510	22,1	—	0,339	0,0210	6,9
510	22,6	—	0,463	0,0229	—
510	29,2	—	1,60	0,0184	9,4
532*	3,36	13,10	0,800	0,094	—
532	3,3	13,8	0,752	0,070	—
574*	1,32	16,9	0,726	0,304	—
574*	3,38	11,5	0,824	0,269	—
574	3,89	20,8	0,687	0,258	—
574	4,17	18,5	0,687	0,234	—
584	1,18	15,2	0,366	0,282	—
584	1,84	13,8	0,416	0,272	—
584	2,03	11	0,294	0,250	—
584	6,40	—	1,24	0,143	8,35
584	7,66	10,1	0,288	0,266	—
584	9,6	—	1,01	0,203	—
584	10,6	—	0,78	0,182	8,52
584	17,3	—	0,426	0,281	9,85
584	19,0	—	0,456	0,249	12,1
584	23,1	—	0,390	0,300	—
584	29,0	—	0,354	0,266	11,8
584	29,3	—	0,354	0,279	14,3
584	35,9	—	0,324	0,294	17,2

В табл. 1 приведены результаты кинетических опытов при нескольких температурах. Можно видеть, что реакция следует 1-му порядку при общем давлении в струе выше 15 *мм* рт. ст. Константа скорости уменьшается при более низких давлениях. Важно отметить, что константы скорости реакции в толуоле и без газа-носителя одинаковы: толуол не ингибирует реакцию.



Температурная зависимость распада $CHCl_3$ (I) и $CDCl_3$ (II): *1* — $CHCl_3$ без добавок; *2*—$CHCl_3$ в толуоле; *3* — $CDCl_3$ в толуоле; *4* и *5*—$CHCl_3$ и $CDCl_3$ по данным Самелюка и Бернштейна [2].

Звездочкой в табл. 1 отмечены опыты, проводившиеся в сосуде, набитом стеклянной ватой с изменением отношения поверхности к объему в ~20 раз. Можно сделать вывод, что реакция идет практически полностью гомогенно.

Зависимость k от температуры в координатах lg k, $1/T$ приведена на рисунке (прямая *I*). Эта зависимость выражается формулой $k = 2{,}61\cdot10^{11} \quad e^{-47000/RT}$ сек$^{-1}$.

Как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель значительно отличаются от величин, приводимых Самелюком и Бернштейном [2б] ($k = 6{,}3\cdot10^8 e^{-37500}/RT$ сек$^{-1}$). Однако константы скорости отличаются очень мало, что видно на рисунке, где для сравнения приведены величины из работы американских авторов. Можно думать, что различия в температурном ходе связаны с значительно большими временами контакта в работе [2б], что создает некоторую неопределенность в определении начальной скорости.

Для проверки возможности цепного механизма реакции распад хлороформа изучался в присутствии CCl_4. Четыреххлористый углерод, для которого установлен радикальный механизм распада [1] должен был бы

дать сильное ускорение цепного распада хлороформа, так как первичны распад с обрывом атома Cl у CCl_4 должен проходить легче, чем у CHCl Однако, как показывают данные табл. 2, заметного ускорения не наблк дается: $CHCl_3$ и CCl_4 в толуоле распадаются по независимым механизмам

Таблица 2

P_{CCl_4}, *мм* рт. ст.	P_{CHCl_3}, *мм* рт. ст.	$P_{толуола}$, *мм* рт. ст.	τ_k, сек	k_1, сек$^{-1}$
—	2,15	18,8	0,947	0,112
1,22	1,32	21,0	0,900	0,149
—	1,97	20,0	0,945	0,141
1,28	1,36	20,5	0,936	0,143
—	1,93	20,1	1,02	0,129

Можно отметить еще одно отличие распада хлороформа и четырех хлористого углерода: относительный выход гексахлорэтана в случа хлороформа возрастает с повышением давления $CHCl_3$, но не зависи от времени контакта (табл. 1). Это означает, что C_2Cl_6 не является в это случае промежуточным продуктом.

Распад дейтерохлороформа. Для получения боле определенных данных о механизме распада хлороформа был синтезирова дейтерохлороформ и изучен его распад в струе легкого толуола и б газа-носителя.

Дейтеросостав хлористого водорода, образующегося в этой реакци приведен в табл. 3.

Таблица 3

t, °C	P_{CDCl_3}, *мм* рт. ст.	$P_{толуола}$, *мм* рт. ст.	τ_k, сек	DCl, %	$\frac{[C_6H_5CH_3]}{[CDCl_3]}$
587	7,01	—	1,48	84	—
582	3,36	15,9	0,490	36	4,78
622	0,764	14	0,216	33,4	18,3
652	0,286	16,8	0,178	39	58,5
652	1,88	16,9	0,362	35	8,9
652	0,507	18,9	0,107	30	35,4
652	0,570	15,9	0,338	38	27,8

В струе толуола содержание DCl уменьшается по сравнению с расп дом $CDCl_3$ без газа-носителя (больше чем вдвое), но остается значител ным.

Замечательно, что при этом общем уменьшении отношение DCl/H не изменяется при изменении в широких пределах температуры, време контакта и состава струи (при изменении отношения $CDCl_3/C_6H_5C$ в 12 раз).

Скорость распада тяжелого хлороформа заметно меньше, чем легко (табл. 4). Отношение констант скоростей $k_H/k_D = 1{,}65$ при 574°. Изото ный эффект в работе [2] оказался значительно меньшим k_H/k_D ($k_H/k_D \sim 1{,}2$ что, по-видимому, вновь связано с большими временами контакта, пр мененными в этой работе *.

Температурная зависимость константы скорости распада $CDCl_3$ отличается заметно от этой зависимости в случае легкого хлороформ (рисунок, прямая II). Точность эксперимента, однако, недостаточн

* В работе [2а] приводятся данные, указывающие, что в их условиях идет по ный обмен дейтерием $CDCl_3$ с HCl. Если это объясняется наличием некоторой обратн реакции $HCl(CCl_3 + HCl \rightarrow CCl_3H + Cl$, как полагают авторы), то становится поня ным низкий изотопный эффект брутто-реакции.

Таблица 4

p_{CHCl_3}, мм рт. ст.	p_{CDCl_3}, мм рт. ст.	$p_{толуола}$, мм рт. ст.	τ_k, сек	k_{1CHCl_3}, сек$^{-1}$	k_{1CDCl_3}, сек$^{-1}$
0,758	—	18,7	0,681	0,222	—
0,856	—	18,3	0,656	0,233	—
—	1,295	16,2	0,700	—	0,135
—	2,51	14,5	0,706	—	0,145
—	2,69	17,0	0,672	—	0,143
—	2,85	16,3	0,709	—	1,138
3,89	—	19,7	0,687	0,258	—
4,16	—	18,2	0,720	0,209	—
4,17	—	18,6	0,687	0,234	—
			k_1 Среднее	0,231±0,008	0,140±0,003

бы определить вклад изотопного эффекта отдельно в энергию актива- и и предэкспонент константы скорости.

Механизм распада. Как уже отмечалось нами ранее [3], нетические данные находятся в резком противоречии с радикальным ханизмом распада хлороформа, предложенном в работе [2а]. Прежде го скорость реакции несравненно больше, чем должна быть скорость пада по С — Cl связи, которую можно приблизительно вычислить. ли для энергии связи С — Cl принять величину 70 *ккал*, а для пред- понента 10^{13} сек.$^{-1}$, то рассчитанная из этих величин скорость в 10^5 раз ньше наблюдаемой. Отсутствие дибензила в продуктах реакции в то- оле также противоречит радикальному механизму.

В работе [2б] Самелюк и Бернштейн принимают радикально-цепной ханизм:

$$1)\ CHCl_3 \rightarrow CCl_2H + Cl\cdot$$
$$2)\ \cdot Cl + CHCl_3 \leftrightarrows HCl + CCl_3\cdot$$
$$3)\ CCl_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow CCl_4.$$
$$4)\ CCl_3\cdot \rightarrow CCl_2 + Cl\cdot$$
$$5)\ CCl_2 + CHCl_3 \rightarrow C_2Cl_4 + HCl.$$

Отметим, что для такого механизма, включающего в качестве одной из дий развития цепи распад радикала $CCl_3^{\cdot}$, является маловероятной на цепи, которая, как это видно из предыдущих соображений, должна ь порядка 10^5 звеньев.

Цепному механизму противоречит отсутствие инициирующего дей- ия атома Cl при добавлении CCl_4 и отсутствие ингибирующего действия уола при проведении реакции в толуоле. Результаты опытов с $CDCl_3$ же противоречат как радикальному, так и радикально-цепному меха- му. Образование значительных количеств DCl в присутствии толуола может быть объяснено реакцией атомов хлора, которые реагировали с толуолом, находящимся в избытке, с образованием легкого хлористого рода. Для доказательства этого были проведены опыты, в которых руе $CDCl_3$ в толуоле добавлялся молекулярный хлор. Образовавшийся ристый водород оказался легким. Кроме того, если бы изотопный состав ристого водорода был следствием конкуренции реакции атомов Cl егким толуолом и тяжелым хлороформом, то отношение DCl и HCl родуктах зависело бы от отношения хлороформа и толуола в струе. ействительности этого не наблюдается.

Кинетические данные Самелюка и Бернштейна также не соответствуют нятому ими механизму.

В частности, из схемы авторов [2б] следует, что энергия активации кции E_1 равна $66{,}4 - E_4 + E_3$. Они считают, что это подтверждает при- ую схему, так как если принять $E_3 = 6$ *ккал*, то «верхний предел»

энергии активации E_1 равен 72 *ккал*, что близко к величине D ($CHCl_2$ Cl). В действительности, энергия активации реакции $\dot{C}Cl_3 + Cl\cdot \to$ C должна быть меньше 6 *ккал* и, вероятно, близка к нулю, а E_4 (энергия ак вации реакции $CCl\cdot_3 \to CCl_2 + Cl\cdot$), наоборот, не равна нулю, а по посл ним данным близка к 50 *ккал* [4]. Это приводит к абсурдному вывод что E_1 должна быть меньше 20 *ккал*, что отвергает схему работы [2б].

Каков же в действительности механизм распада хлороформа? Перв порядок реакции показывает, что в переходном комплексе участву одна молекула $CHCl_3$. Заметный изотопный эффект свидетельствует, ч в определяющей скорость стадии участвует атом H. Эти данные, как образование DCl при реакции $CDCl_3$ в толуоле, приводят к выводу, ч такой стадией является непосредственное отщепление хлористого вод рода

$$CHCl_3 \to HCl + CCl_2. \quad ($$

Первично образуется производное двухвалентного углерода — дихло метилен. Для отличия такого рода превращений от молекулярных реа ций, где первичными продуктами являются устойчивые молекулы, и р дикальных, где первично образуются свободные радикалы, мы называ их бирадикальными.

Учитывая наблюдавшийся в ходе реакции распада хлороформа обм дейтерием между $CDCl_3$ и HCl [2а], а также тормозящее влияние HCl [2 как и отмеченное нами некоторое уменьшение константы скорости с у личением времени контакта, реакцию (1′), по-видимому, нужно счита обратимой.

Первичное образование дихлорметилена и хлористого водорода явля ся энергетически значительно более выгодным процессом, чем расп по связи C — Cl. Это является следствием энергетической устойчивос дихлорметилена *.

Судьба образовавшегося в первой стадии CCl_2 не является полност ясной. Хотя C_2Cl_4 является одним из основных продуктов реакции, ди ризацию CCl_2 нельзя считать вероятным путем их реакции. На это ука вает образование значительных количеств легкого HCl при реакц $CDCl_3$ в толуоле, приводящее к выводу, что часть HCl образуется за с какой-то реакции с толуолом. Это не может быть обменной реакцией I с $C_6H_5CH_3$. Специальные опыты показали, что DCl не обменивается метно с толуолом при температуре опытов. Кроме того, если бы имел ме обмен первично образовавшегося DCl, то изотопный состав хлорист водорода зависел бы от времени контакта. Учитывая равенство скорос реакции в толуоле и без газа-носителя, мы предполагаем, что в об случаях имеет место вторичная реакция CCl_2 с толуолом или с хлороф мом с образованием HCl.

Можно предположить следующие реакции:

$$\text{без газа-носителя:} \quad CCl_2 + CHCl_3 \to HCl + C_2Cl_4,$$
$$\text{в толуоле:} \quad CCl_2 + C_6H_5CH_3 \to HCl + C_6H_5CH = CH_2.^{**}$$

Образование C_2Cl_6 является, видимо, следствием димеризации ради лов CCl_3, образовавшихся, возможно, в реакциях:

$$CCl_2 + CHCl_3 \to \dot{C}Cl_3 + \dot{C}HCl_2,$$
$$2CCl_2 \to \dot{C}Cl_3 + CCl.$$

---

* В последнее время появляется все больше указаний на то, что галоидпрои ные метилена CX_2 являются промежуточными продуктами различных химиче реакций. В частности, щелочной гидролиз хлороформа [5] и реакция Райме Тимана [6] включают промежуточное образование CCl_2.

** Эти реакции возможно происходят не в один акт, например,

$$1.\ CCl_2 + CHCl_3 \to CHCl_2CCl_3.$$
$$2.\ CHCl_2CCl_3 \to HCl + C_2Cl_4.$$

от механизм вторичных реакций является чисто предположительным, , по нашему мнению, это не затрагивает основного вывода о бирадиальном механизме распада $CHCl_3$ как первой и определяющей скорость акции. Представляет интерес выяснить, насколько полученный изотопй эффект соответствует бирадикальному механизму распада. Теория солютных скоростей дает для отношения констант скоростей реакции гкого и тяжелого соединения выражение

$$k_H / k_D = \frac{kT}{h} \frac{Q_H^{\neq}}{Q_H} e^{-\frac{\Delta E_H}{RT}} \Bigg/ \frac{kT}{h} \frac{Q_D^{\neq}}{Q_D} e^{-\frac{\Delta E_D}{RT}} = \frac{Q_H^{\neq} Q_D}{Q_D^{\neq} Q_H} e^{\Delta E_D - \Delta E_H / RT}$$

есь $Q^{\neq}$ и Q — суммы состояний, ΔE — разность нулевых уровней ергии переходного комплекса и исходного состояния).

В случае $CHCl_3$ и $CDCl_3$ значительный вклад в изотопный эффект вно лишь суммы состояний колебательного движения атомов H и D. Поому можно приближенно считать, что

$$\frac{k_{CHCl_3}}{k_{CDCl_3}} = \frac{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu_H}{kT}}\right)}{\prod \left(1 - e^{-\frac{h\nu_D}{kT}}\right)} e^{\frac{h\Delta\Delta\nu}{2kT}}$$

Принимая, что разность в энергиях активации определяется разностью улевых энергиях исходных молекул (максимальный изотопный эффект) спользуя известные значения ν_H и ν_D [7], находим для 574°

$$\left(\frac{k_{CHCl_2}}{k_{CDCl_3}}\right)_{макс} = 2{,}8$$

Экспериментально найденная величина 1,65 меньше этого максимало значения, что указывает на то, что нулевые энергии переходного иплекса в случае $CHCl_3$ и $CDCl_3$ неодинаковы.

Выводы

1. Изучена кинетика термического распада $CHCl_3$ и $CDCl_3$ в струевых овиях.
2. Показано, что первичным атомом распада хлороформа является адикальный распад:

$$CHCl_3 \rightarrow CCl_2 + HCl.$$

Поступила
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова, Ж. физ. химии, 33, 1365, 1959.
а) G. P. Sameluk, H. B. Bernstern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3793, 1954. б) G. P. Sameluk, H. B. Bernstern, J. Amer. Chem. Soc., 79, 46, 1957.
А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова, Докл. АН СССР, 114, 1058, 1957.
R. I. Reed, W. Suedden, Trans. Faraday, Soc., 54, 301, 1958.
J. Hine, A. M. Dowell., J. Amer. Chem., 76, 2629, 1954; J. Hine, J. Amer Chem., 72, 2438, 1950.
H. Wjuberg, J. Amer. Chem., 76, 4998, 1954.
Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949, стр. 341.

MECHANISM OF THE PRIMARY ACT OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF CHLOROMETHANES

II. DECOMPOSITION OF CHLOROFORM

A. E. Shilov* and *R. D. Saburova* *(Moscow)

Summary

A kinetic study has been made of the thermal decomposition of $CHCl_3$ and $CDCL_3$ r flow conditions. The primary act of the reaction has been shown to be the biradical nposition:

$$CHCl_3 \rightarrow CCl_2 + HCl.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ЭЛЕКТРОДИФФУЗИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СВИНЦА И РТУТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАЛИИ

С. И. Дракин, Ю. К. Голубкова и Э. И. Ушакова

После появления работы Хэфнера [1], в которой впервые удалось ра
делить изотопы при помощи электродиффузии, интерес к изучению эле
тродиффузии сильно возрос, и за последние годы было опубликовано зн
чительное число экспериментальных и теоретических исследований в эт
области [2—5].

Одним из нас было обнаружено [6], что в разбавленных растворах в с
стеме калий — натрий коэффициенты электродиффузии имеют весь
значительную величину. Представлялось интересным установить, н
блюдается ли аналогичный факт для растворов в щелочном металле пр
месей, сильно отличающихся по свойствам от металла-растворител

В качестве объектов исследования были выбраны растворы свин
и ртути в металлическом калии, содержащие соответственно 3 вес.%
и 2 вес.% Hg. Изучение электродиффузии проводилось при 100° по мет
дике, разработанной ранее [6]. Небольшие изменения, введенные в э
методику, описаны ниже.

В данной работе применялись зигзагообразные трубки, изготовленные из иенск
стекла, с внутренним диаметром 1,5 *мм* и толщиной стенок 0,7 *мм* (рис. 1). В трубку
одинаковом расстоянии 15 *мм* друг от друга впаивалось 10 платиновых проволоч
диаметром 0,16 *мм*. Две крайние проволочки служили подводящими ток электрода
а восемь других предназначались для измерения падения напряжения в различн
участках сплава. Таким образом для семи следующих друг за другом отрезков н
сплава измерялось падение напряжения и рассчитывалось удельное сопротивлен

Перед наполнением сплавом трубки выдерживались 1,5—2 часа при 300° в т
воздуха, осушенного пятиокисью фосфора; в результате удалялись адсорбирован
на поверхности стекла пары воды. Благодаря этому удалось полностью избавиться
появления в сплаве пузырьков водорода, наличие которых является главным источ
ком ошибок при определении удельного сопротивления.

Измерение падения напряжения производилось потенциометром Р 375 с точност
до 0,001 mV.

Стационарное состояние электродиффузии, которое достигается п
пропускании через сплав электрического тока в течение достаточно дл
тельного времени, в случае разбавленных растворов описывается ура
нением [7]:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = K \frac{\Delta E_{1-2}}{T},$$

где c_1 и c_2 — концентрации сплава в точках 1 и 2; ΔE_{1-2} — падение напр
жения между точками 1 и 2; T — температура в °К; K — постоянн
для данного сплава величина, которую в работе [6] было пре
ложено называть коэффициентом электродиффузии.

В разбавленных металлических растворах изменение удельного с
противления можно считать пропорциональным концентрации раст
ренного металла, поэтому отношение концентраций в приведенном вы
уравнении можно заменить отношением разностей между удельным с
противлением сплава ρ и удельным сопротивлением чистого метал

астворителя ρ_0:

$$\ln \frac{(\rho - \rho_0)_1}{(\rho - \rho_0)_2} = K \frac{\Delta E_{1-2}}{T}. \qquad (2)$$

огласно этому уравнению, в стационарном состоянии должна иметь мео линейная зависимость между логарифмом $\rho - \rho_0$ и падением напряения в сплаве.

Предварительными опытами, проделанными со сплавом K - Pb, ыла обнаружена диффузия свинца к аноду; было также установлено, о для данного сплава при работе с трубками описанной конструкции

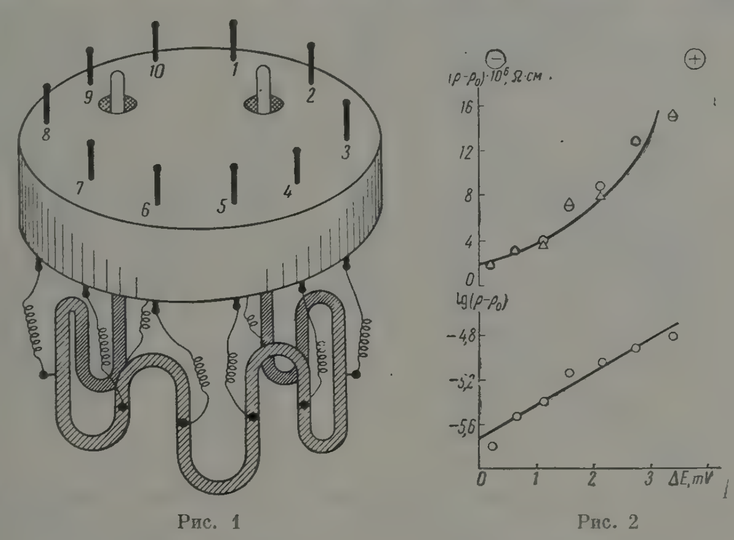


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Трубка для изучения электродиффузии

с. 2. Стационарное распределение свинца в сплаве K - Pb по данным измерений ектросопротивления; △ — в начале пропускания тока, $I = 0{,}25$ A; ○ — через 230 час. после начала пропускания тока, $I = 0{,}25$ A

удается достигнуть стационарного состояния при длительности проускания тока ~ 200 час. Поэтому для сокращения времени достиения стационарного состояния был применен следующий прием. Внале через сплав пропускался ток определенной силы, в результате чего оисходила электродиффузия, и в трубке создавался определенный граент концентраций. Затем сила тока уменьшалась и было подобрано кое ее значение (0,25 A), при котором в сплаве в течение длительного емени не происходило никаких изменений, т. е. имело место стациорное состояние.

В табл. 1 приведены данные измерений удельного сопротивления в нале пропускания тока силою 0,25 A и после пропускания его в течение 0 час. Как видно, удельное сопротивление участков сплава за это время менилось незначительно. Представленная на рис. 2 зависимость $(\rho - \rho_0)$ от падения напряжения в сплаве близка к линейной; при пощи метода наименьших квадратов коэффициент электродиффузии был йден равным $2{,}5 \cdot 10^5$ град./V.

Для того чтобы удостовериться в надежности данных, полученных и помощи измерений электропроводности, по окончании опыта был проведен химический анализ сплава в тех же отрезках трубки, для которых мерялось удельное сопротивление. Содержание калия определялось трованием щелочи, полученной при осторожном растворении сплава

Таблица 1

Удельное сопротивление сплавов в различных участках трубки в стационарно[м] состоянии

№ участков трубки	Сплав K-Pb				Сплав K-Hg			
	ΔE, mV	$(\rho-\rho_0)\cdot10^6$ Ω см* в начале пропускания тока, I = 0,35 A	$(\rho-\rho_0)\cdot10^6$ Ω см через 33 час. после начала пропускания тока, I = 0,35 A	Концентрация Pb по данным химического анализа, вес. %	После пропускания тока в течение 170 час.: ΔE, mV	После пропускания тока в течение 170 час.: $(\rho-\rho_0)\cdot10^6$ Ω см	После пропускани[я] тока в обратном направлении в тече[ние] 270 час.: ΔE, mV	После пропускани[я] тока в обратном направлении в тече[ние] 270 час.: $(\rho-\rho_0)\cdot10^6$ Ω см
	Катод				Анод		Катод	
1—2	0,400			0,69				
2—3	0,416	1,68	1,63	0,73	1,853	2,30	1,740	(0,54)
3—4	0,412	3,09	2,96	0,60	1,277	1,57	1,240	0,40
4—5	0,549	3,25	3,82	1,41	1,338	0,90	1,337	0,40
5—6	0,536	7,10	7,02	1,87	1,368	0,82	1,420	0,95
6—7	0,547	7,90	8,80	3,19	1,372	0,42	1,475	1,10
7—8	0,640	12,78	12,80	5,19	1,142	0,32	1,297	1,90
8—9	0,612	15,40	15,12	6,06	1,028	0,10	1,200	2,10
9—10	0,630			8,83				
	Анод				Катод		Анод	
$K\cdot10^{-5}$ град. /V			2,5	2,6	1,33		1,02	

* Удельное сопротивление калия при 100° (ρ_0) было принято равн[ым] $15{,}40\cdot10^{-6}$ Ω *см* [9].

Таблица 2

Коэффициенты электродиффузии в разбавленных металлических растворах

Система	Растворенный элемент, его концентрация (ат. %) и направление диффузии	*T*, °C	$K\cdot10^{-4}$ град./V
Hg — Li	Li; 1,2%; к катоду	75	0,005
Hg — Na	Na; 4,6%; » аноду	25—75	0,032
Hg — K	K; 1,0%; » »	26	1,66
Hg — Ca	Ca; 1,3%; » катоду	75	0,008
Hg — Cd	Cd; 1,8—3,6%; к катоду	26	2,0
Hg — Ag	Ag; 0,05%; к катоду	26	1,95
Hg — Au	Au; 0,1%; » »	26	1,58
Pd — H	H; » »	10—72	0,48
Fe — C	C; 2,3%; » »	900—1100	5,2
K — Hg	Hg; 0,4%; » аноду	100	12
K — Pb	Pb; 0 6%; » »	100	26
K — Na	Na; 5,5%; » »	100	0,54
Na — K	K; 1,6%; » »	100	0,97

в воде, содержание свинца — хроматным методом [8]. Результаты хим[и]ческого анализа даны в табл. 1, на рис. 3 представлена зависимост[ь] lg c_{Pb} от ΔE.

Как видно из рис. 3, эта зависимость хорошо удовлетворяет урав[не]нию (1); обработка результатов по методу наименьших квадратов при[...]

…ит к величине коэффициента электродиффузии $K = 2{,}6 \cdot 10^5$ град./V. …аким образом коэффициент электродиффузии, полученный из данных …имического анализа, практически совпадает с вычисленным на основа…ии измерений электросопротивления.

Для сплава K-Hg, так же как и для сплава K-Pb, была обнару…ена диффузия растворенного металла к аноду. В случае сплава K-Hg …ремя достижения стационарного состояния оказалось меньшим, чем для …плава K-Pb, и равным 140—160 час.

Для получения более надежных данных стационарное состояние … сплаве K-Hg достигалось дважды: сперва ток пропускался в течение

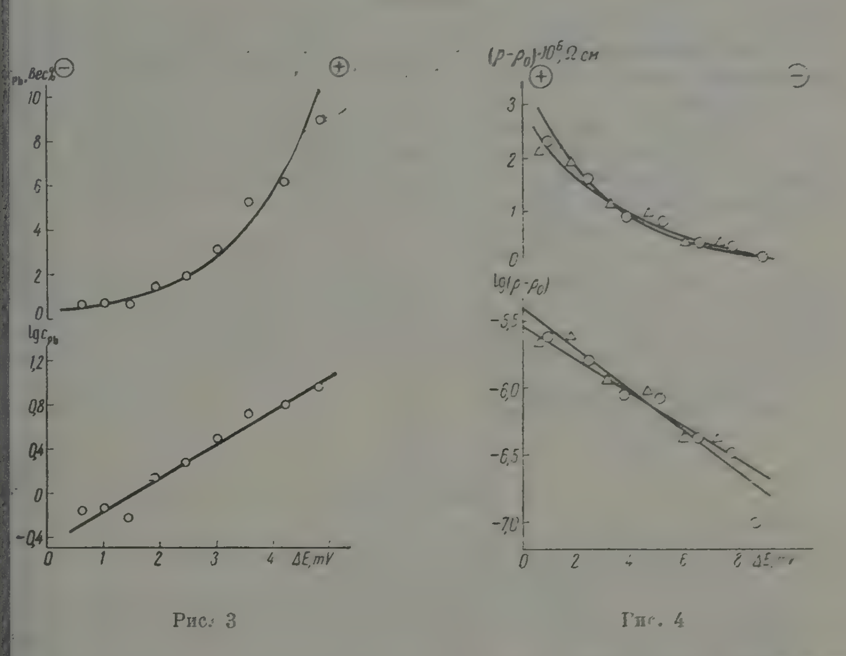


Рис. 3 Рис. 4

…ис. 3. Стационарное распределение свинца в сплаве K — Pb по данным химического анализа

…ис. 4. Стационарное распределение ртути в сплаве K — Hg по данным измерения …ектросопротивления. Кружками и треугольниками обозначены результаты, полу…нные при пропускании тока через трубку со сплавом в различных направлениях. Кривые проведены по методу наименьших квадратов

…0 час. в одном направлении, затем в течение 270 час.— в противополож…ом направлении. Результаты этих опытов представлены в табл. 1; как …идно из рис. 4, имеет место близкое соответствие данных, полученных …ри пропускании тока в различных направлениях; в указанных двух опы…х коэффициенты электродиффузии были найдены равными $1{,}33 \cdot 10^5$ … $1{,}02 \cdot 10^5$ град./V; учитывая трудности, возникающие при исследовании …ектродиффузии в сплавах щелочных металлов, такое совпадение можно …читать удовлетворительным и можно принять для сплава K-Hg …еличину $K = 1{,}2 \cdot 10^5$ град./V.

В соответствии с целью данного исследования необходимо сопоставить …айденные величины K с коэффициентами электродиффузии для других …стем. Это сопоставление произведено в табл. 2, где приведены рассчи…нные нами коэффициенты электродиффузии в сплавах, для которых уда-

лось найти в литературе надежные данные по стационарному распределению или числам переноса *.

Как видно из табл. 2, коэффициенты электродиффузии для сплавов K-Pb и K-Hg значительно превышают аналогичные величины, найденные для других систем. Таким образом в сплавах щелочных металлов электродиффузия происходит весьма интенсивно; наглядное представление об этом дает рис. 3, показывающий, что при разности потенциалов всего в 4 mV в сплаве K-Pb может быть достигнуто более чем десятикратное изменение концентрации растворенного металла.

Выводы

1. При помощи разработанной ранее методики изучена электродиффузия в разбавленных (0,4—0,6 ат.%) растворах свинца и ртути в металлическом калии.

2. Установлено, что стационарное распределение растворенного металла, возникающее в результате электродиффузии, удовлетворяет уравнению (1). Для сплавов K-Pb и K-Hg величины коэффициентов электродиффузии (константа K данного уравнения) найдены равными $2{,}6 \cdot 10^5$ и $1{,}2 \cdot 10^5$ град./V.

3. Сопоставление полученных величин с коэффициентами электродиффузии, рассчитанными для других систем, показывает, что при одинаковой разности потенциалов максимальное изменение концентрации растворенного металла в сплавах K-Pb и K-Hg будет значительно бо́льшим, чем во всех изученных до сих пор металлических растворах.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Haeffner, Nature, **172**, 775, 1953.
2. G. Nief, E. Roth, C. R., **239**, 162, 1954; M. Goldman, G. Nief, E. Roth, C. R., **243**, 1414, 1956.
3. A. Klemm, Z. Naturforsch, **9a**, 1081, 1954; A. Lunden, C. Reuterswärd, A. Lodding, Z. Naturforsch., **10a**, 924, 1955; A. Lindhe, Z. Naturforsch., **11a**, 71, 1956; A. Lunden, A. Lodding, W. Fischer, Z. Naturforsch., **12a**, 268, 1957.
4. B. Baranowski, Roczn. chem., **29**, 129, 1955; **30**, 841, 1956; Бюлл. Польск. АН, 3, 117, 1955; 4, 457, 1956; Prace Konferencji Elektrochemicznej, PWN, Warszawa, 1957, стр. 795—818, 851—874.
5. Ю. Н. Бабикова, П. А. Грузин, Физика металлов и металловедение, 5, 255, 1957.
6. С. И. Дракин, А. К. Мальцев, Ж. физ. химии, **31**, 2036, 1957.
7. С. И. Дракин, Ж. физ. химии, **27**, 1586, 1953.
8. В. Ф. Гиллебранд, Г. А. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957, стр. 241.
9. Internat. Crit. Tables, т. VI, стр. 136.

---

* Величины K в системе K — Na взяты из [6]. Для других систем K рассчитаны по данным, использованным ранее в работе [7] для вычисления разностей эффективных зарядов ионов металлов ($\nu' - \nu''$). Следует отметить, что в указанной работе при расчетах ($\nu' - \nu''$) из чисел переноса допущена ошибка, обусловленная тем, что при вычислении применялись концентрации, выраженные в $г/см^3$, тогда как их следовало выражать в $г\text{-}ат/см^3$. Для исправления этой ошибки приведенные в работе [7] значения ($\nu' - \nu''$) для систем Hg — K, Hg — Au, Hg — Cd, Hg — Ag и Fe — C нужно умножить на атомный вес растворенного элемента.

ELECTRODIFFUSION IN DILUTE METALLIC POTASSIUM SOLUTIONS OF LEAD AND MERCURY

S. I. Drakin, Yu. K. Golubkova **and** ***E. P. Ushakova*** *(Moscow)*

Summary

Electrodiffusion in dilute (0.4—0.6 at.%) solutions of lead and mercury in metallic assium has been investigated with the aid of a previously developed method [6]. The tionary distribution of dissolved metal due to this process has been found to obey equa- n (1). The electrodiffusion coefficients (*K* in the equation) for the alloys K—Pb and — Hg have been found to equal $2.6 \cdot 10^5$ and $1.2 \cdot 10^5$ deg/volt respectively. A compari- of the data obtained with those for other systems showed that maximum change in centration of dissolved metal will be considerably greater at the same potential differ- e in the case of the K — Pb and K — Hg alloys than of all other systems studied up the present time.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ H, D, C, O и N с ОКИСЬЮ ЦИНКА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. А. Баландин и И. Д. Рождественская

Окисью цинка как катализатором много занимались с точки зрен электронной теории катализа, изучая связь ее каталитической акти ности с электропроводностью и другими электронными свойствам Недавно была предложена схема [1], объединяющая элементы электро ной и мультиплетной теорий катализа, которую для реакции дейтеровод родного обмена можно изобразить так:

```
H    D
|    |
Zn⁺  Zn⁺
   2e
H    D
|    |
Zn⁺  Zn⁺
```
(

Здесь представлен дефект типа F-центра, в котором два электро заменяют ион O^{2-}, а соседние с ними однозарядные ионы цинка способ притягивать атомы H и D (или, в общем случае, различные другие р дикалы). В отличие от схемы, данной в работе [1], при цинке изображ только один положительный заряд, имея в виду наличие ковалентн связи между цинком и водородом. При восстановлении окиси цинка уд ляется часть ионов O^{2-}, что ведет к увеличению числа дефектов ти F-центров, сопровождаемому увеличением как каталитической активност так и электропроводности.

Согласно схеме (1) четыре однозарядных иона цинка с прикреплен ми к нему атомами H и D отвечают дублетной схеме мультиплетной те рии [2]:

```
      •
   H     D
○  ¦     |  ○
   H     D
      •
```
(

где точки и кружки обозначают центры атомов цинка, которые в решет окиси цинка, безусловно, частично имеют ионный характер. Для сх мы (2) имеются уравнения, передающие зависимость энергии активаци от энергии связи водорода и дейтерия с поверхностью катализатора позволяющие найти последние из опыта [2, 3].

Целью настоящей работы являлось определение энергии связи Q атом H, D, C, O и N с окисью цинка. Для этого был применен кинетически метод. Существуют два варианта кинетического метода, оба основанн на мультиплетной теории. Первым из них, предложенным А. А. Баланд ным [4] и разработанным им и А. А. Толстопятовой [5—7], определе энергии связи различных атомов с целым рядом окисных катализаторо Второй вариант, позднее предложенный С. Л. Киперманом и А. А. Бала диным [8], был применен для определения энергий связи с металлам VIII группы. Интересно отметить, что значения энергий связи, найденн кинетическим методом, оказались близкими к энергиям связи, получе ными ранее совсем другим путем — из термохимических данных и из сра

ния последовательности реакций [9]. В настоящей работе был приме-н второй вариант кинетического метода.

Для определения указанных выше энергий связи с окисью цинка нами спериментально исследовалась кинетика следующих реакций: дегидро-изации изопропилового спирта, дегидрогенизации бутилена и дегидро-изации пиперидина; кроме того, мы воспользовались данными других торов для энергий активации реакций пара-орто-превращения водоро-, изотопного обмена водорода с дейтерием и дейтерообмена с аммиаком. ледствие возможных различий в активностях катализаторов в работах зных авторов полученные величины энергий связи не могут претендо-ть на большую точность; тем не менее они вполне пригодны для приме-ния их в сравнительных целях и для вычисления последовательности отекания различных реакций на окиси цинка.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке проточного типа. Исходное вещество (изопро-ловый спирт, пиперидин) подавалось на катализатор с постоянной объемной скоро-ю при помощи автоматического датчика [10]. Жидкие продукты реакции отделялись риемнике с обратным холодильником, а газообразные продукты собирались в газо-ре с постоянным нижним уровнем над насыщенным раствором поваренной соли. Газ лизировался на приборе ВТИ. Жидкие катализаты вергались разгонке. Для каждого опыта бралось *л* катализатора. Скорость подачи реагирующего ве-ства составляла 0,167 *мл/мин*. Объем выделяющегося а приводился к нормальным условиям (V_0 *мл/мин*). тализатор перед каждым опытом регенерировался 500° в течение 2 час. в токе водорода.

При работе с бутиленом * скорость прохождения а измерялась по реометру и контролировалась по ометру. Во всех опытах объемная скорость была по-янной и составляла 42,4 *мл/мин*. В собранном газе еделялось содержание бутадиена по малеиновому идриду, полный анализ газа производился на газо-лизаторе ВТИ. Поглощение бутилена и бутадиена ществлялось 84%-ной серной кислотой, этилена — твором брома. Количества водорода и предельных еводородов определялись посредством сожжения над).

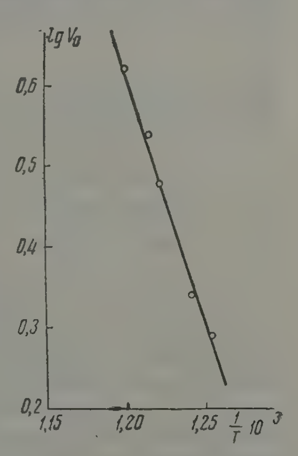


Рис. 1. Дегидрогенизация бутилена на ZnO; $\varepsilon = 28{,}1$ *ккал/моль*; $k_0 = 7{,}95 \cdot 10^6$; $\varepsilon/\lg k_0 = 4{,}07$

К а т а л и з а т о р. Катализатором служила окись ка, полученная из азотнокислого цинка осаждением роокиси цинка аммиаком с последующим термическим ложением ее. Для этого к 1 *N* раствору азотнокис-о цинка приливался по каплям 10%-ный раствор ам-ка при механическом перемешивании, при комнатной пературе до слабо-щелочной реакции. Осадок отмы-ся дистиллированной водой от NO_3' (проба с дифе-амином), фильтровался, сушился при 110° и прессо-ся в таблетки. Разложение гидроокиси до окиси изводилось в токе молекулярного водорода при 500° С.

И с х о д н ы е в е щ е с т в а. Водород, полученный электролизом, очищался римеси кислорода пропусканием над палладированным асбестом. β-Бутилен имел тав: бутилена 98%, бутана 2%. Осушка подаваемых газов производилась последова-ьным пропусканием их через склянки с концентрированной серной кислотой, плав-ым едким кали и прокаленной активированной окисью алюминия.

Изопропиловый спирт—абсолютный: т. кип. 82°, $n_D^{21,5}$ 1,3770. Пиперидин полу-ся гидрированием пиридина над скелетным никелем в автоклаве при 100 *атм* и —160°. Гидрированный продукт подвергался фракционировке на колонке. Отбира-ь фракция с т. кип. 106,0° С.

Д е г и д р о г е н и з а ц и я б у т и л е н а. Опыты проводились при —582°, количество образующегося бутадиена составляло 1,9—4,2%; кущаяся энергия активации дегидрогенизации найдена равной = 28,1 *ккал/моль* (рис. 1).

---

* Работа производилась совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой.

Известно, что на окиси хрома в этих условиях β-бутилен перед дегидр генизацией быстро изомеризуется в α-бутилен. Таким образом найденн значение ε относится к дегидрогенизации α-бутилена.

Была сделана также попытка определить Q_{C-ZnO} из реакции дегидрир вания циклогексана. Как указывалось в работе [11], над окисью цинк обработанной водородом при 510°, циклогексан дегидрируется при это же температуре с образованием до 9% бензола. Другие авторы отмечаю [12], что ZnO неактивна в этой реакции. Нами установлено, что оки цинка, обработанная водородом при 500°, при температурах 450—50 дегидрирования циклогексана не проводит.

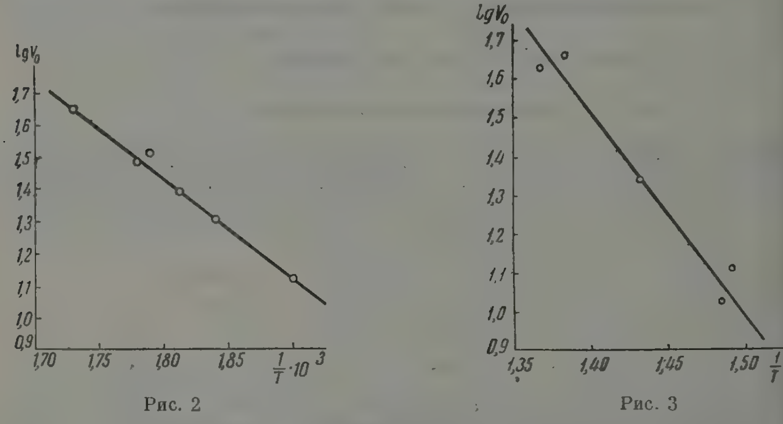


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Дегидрогенизация изопропилового спирта на ZnO; $\varepsilon = 14{,}3$ *ккал/моль*; $k_0 = 7{,}53 \cdot 10^5$; $\varepsilon/\lg k_0 = 2{,}43$

Рис. 3. Дегидрогенизация пиперидина на ZnO; $\varepsilon = 24{,}5$ *ккал/моль*; $k_0 = 7{,}05 \cdot 1$ $\varepsilon/\lg k_0 = 3{,}12$

Разложение изопропилового спирта. Опыты проводили при 253—305° и протекали на 97—99% в сторону дегидрогенизации. Кро водорода газообразные продукты реакции содержали до 1% непредельны углеводородов, небольшие количества CO и CO_2. Предельные углевод роды ни в одном опыте обнаружены не были. Жидкие катализаты стояли из ацетона, непрореагировавшего спирта и небольшого количест воды. Кажущаяся энергия активации найдена равной $\varepsilon = 14{,}3$ *ккал/мо* (рис. 2).

Другие авторы приводят значения энергии активации дегидроген зации изопропилового спирта над ZnO, равные $\varepsilon = 12$—26 *ккал/мо* [13—15].

Дегидрогенизация пиперидина. Реакция проводила при температурах 397—457° и протекала на 99,0—99,8% в направлен дегидрогенизации. Количество непредельных углеводородов не прев шало 1%. Предельные углеводороды ни в одном опыте обнаружены были. Кажущаяся энергия активации найдена равной $\varepsilon = 24{,}5$ *ккал/мо* (рис. 3).

Обсуждение результатов

Энергия связи с водородом. Для расчета энергии свя водорода с окисью цинка можно воспользоваться реакцией пара-ор превращения водорода. Значение энергии активации ниже взято литературных данных (табл. 1). Именно, принимается, что $\varepsilon = 10{,}4$ *кк /моль*, так как эта величина получена для катализатора в условиях п ведения реакции, наиболее близких к условиям наших опытов.

Применяя дублетную схему и предполагая, что скорость реакции лимитируется стадией адсорбции реагирующих молекул на поверхности катализатора, получим следующее выражение для высоты энергетического барьера:

$$E' = -2Q_{H-H}^{пара} + 4Q_{H-ZnO},$$

$Q_{H-H} = 104{,}2$ *ккал* [21].

Отсюда, имея в виду, что $E = -{}^4/_3 \varepsilon_1$, находим, что энергия связи водорода с катализатором равна

$$Q_{H-ZnO} = \frac{1}{2} Q_{H-H}^{пара} - \frac{1}{3}\varepsilon.$$

Подставляя указанные выше значения $Q_{H-H}^{пара}$ и ε, получаем

$$Q_{H-Zn} = 48{,}6 \text{ ккал}.$$

Энергия связи с дейтерием. Для расчета энергии связи дейтерия с окисью цинка воспользуемся реакцией изотопного обмена водорода с дейтерием. Значения энергий активации, полученные разными авторами, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергии активации пара-орто-превращения и дейтерообмена водорода по литературным данным

Предварительная обработка окиси цинка	Температура проведения реакции, °C	ε, *ккал/моль*	Q_{H-ZnO}
	Пара-орто-превращение водорода		
Откачка при 127—167° и обработка водородом при 27°	0—84	13,1 [16]	47,7
	127—150	10,0 [16]	48,8
Откачка при 127—184°	107—182	10,4	48,6
	Изотопный обмен водорода с дейтерием		
Обработка водородом при 400°	25—200	8,1 [17]	51,1
То же » 305°	25—230	7,2 [18]	51,7
» » » 400° в течение 16 час.	—10—320	6,5 [19]	52,2
Обработка в вакууме при 400°	—10—100	7,8 [20]	
	—100—132	11—12	
	132—157	0	
	157—218	7—13	

Данные по энергиям активации, приведенные в работе Смита и Тейлора [20], недостаточно точны, так как авторами не учитывалось отравление катализатора, которое имело место при низких температурах. Им и Блю [17], приготовив этот катализатор методом Тейлора, показали, что катализатор теряет свою активность после 3—4-часового опыта. Проведя опыты с регенерацией катализатора в водороде при 400°, они получили следующие величины энергии активации: $\varepsilon = 8{,}1$ *ккал/моль* при 25—200° и $\varepsilon = 8{,}4$ *ккал/моль* при 132—157°, вместо $\varepsilon = 0$ в этом же температурном интервале, найденной в работе Смита и Тейлора [20]. Для расчета энергии связи с дейтерием принимаем энергию активации данной реакции $\varepsilon = 8{,}1$ *ккал/моль* [15].

Применяя дублетную схему и предполагая, что скорость указанной реакции лимитируется стадией адсорбции реагирующих молекул на по-

верхности катализатора, получим следующее выражение для высо[ты]
энергетического барьера:

$$E' = -Q_{H-H} - Q_{D-D} + 2Q_{H-ZnO} + 2Q_{D-ZnO},$$

где $Q_{H-H} = 104{,}2$ *ккал* [21] и $Q_{D-D} = 106{,}0$ *ккал* [22].
Отсюда

$$Q_{D-ZnO} = \frac{1}{2}(Q_{H-H} + Q_{D-D}) - \frac{2}{3}\varepsilon_2 - Q_{H-ZnO},$$

и, после подстановки опытных данных,

$$Q_{D-ZnO} = 51{,}1 \text{ ккал}.$$

Таким образом, полученные значения Q_{H-ZnO} и Q_{D-ZnO} близки меж[ду]
собой. То, что имеется расхождение между этими величинами (2,5 *кка[л]*)
большее, чем следует ожидать из учета различия нулевых энергий, объ[яс]няется, по-видимому, тем, что реакции пара-орто-превращения водоро[да]
и дейтероводородного обмена проводились на разных образцах катал[и]затора и при разных температурах.

Энергия связи с углеродом. Величину энергии свя[зи]
углерода с окисью цинка получаем из реакции дегидрогенизации бут[и]лена. Энергия активации определена в настоящей работе $\varepsilon = 28{,}1$ *кка[л]*
/моль.

Предполагая и в этом случае, что лимитирующей стадией являет[ся]
стадия адсорбции, получаем следующее выражение для высоты энер[ге]тического барьера:

$$E' = -2Q_{C-H} + 2Q_{H-ZnO} + 2Q_{C-ZnO},$$

где $\varepsilon = 28{,}1$ *ккал/моль*, $Q_{H-ZnO} = 48{,}6$ *ккал* и $Q_{C-H} = 90{,}5$ *ккал* [2...

Решая уравнение относительно Q_{C-ZnO} и подставляя соответствую[щие]
численные значения, определяем энергию связи углеводорода с катал[и]затором $Q_{C-ZnO} = 23{,}1$ *ккал*.

Здесь С есть =С предыдущих работ [9, 23] (так как при дегидроге[ни]зации бутилена в промежуточном активном комплексе связь между адсо[р]бированными атомами углерода близка к двойной связи) с поправкой [на]
энергию сопряжения, равную приблизительно 0,5 *ккал*. Действительн[о,]
для дегидрогенизации бутилена в бутадиен $\Delta H = 26$ *ккал*, а бутана в б[у]тилен 28 *ккал*, разность в основном равна энергии сопряжения $\sigma = 2$ *кка[л]*.
Теплота предкаталитической хемисорбции бутилена связью С — С с[о]держит [23] около $^1/_2\sigma = 1$ *ккал*, т. е. 0,5 *ккал* на 1 *г*-атом С.

Интересно отметить, что величина энергии связи углерода с металл[и]ческим цинком, найденная термохимическим путем при сожжен[ии]
$(C_2H_5)_2Zn$, составляет 27 *ккал* [21], т. е. близка к Q_{C-ZnO}. Этот факт позв[о]ляет думать, что связь углерода в мультиплетном комплексе осуществляе[т]ся с атомом цинка, а не с атомом кислорода катализатора.

Энергия связи с кислородом. Величину энергии связи ки[с]лорода с окисью цинка получаем из реакции дегидрогенизации изопр[о]пилового спирта. Величина энергии активации, найденная в данн[ой]
работе, $\varepsilon = 14{,}3$ *ккал/моль*.

Найдем высоту энергетического барьера дегидрирования изопропи[ло]вого спирта для случая, когда лимитирующей стадией является адсор[б]ция:

$$E' = -Q_{C-H} - Q_{O-H} + Q_{C-ZnO} + Q_{O-ZnO} + 2Q_{H-ZnO},$$

где $Q_{C-H} = 90{,}5$ *ккал* [21], $Q_{O-H} = 110{,}6$ *ккал* [21], $Q_{C-ZnO} = 23{,}1$ *кка[л]*,
$Q_{H-ZnO} = 48{,}6$ *ккал*, $\varepsilon = 14{,}3$ *ккал/моль*. Отсюда $Q_{O-ZnO} = 61{,}7$ *ккал*...

Полученное большое значение Q_{O-ZnO} говорит о том, что кислород лекулы связан с цинком окиси цинка. Если бы кислород молекулы зывался с кислородом катализатора, то получалась бы перекисная зь, для которой Q значительно меньше ($Q_{O-O} = 47$ *ккал* [21]). Термомическое значение Q_{O-ZnO}, рассчитанное из ΔH образования окиси ка, равно 71 *ккал*.

Энергия связи с азотом. Нахождение энергии связи азотом из реакции обмена между дейтерием и аммиам.

Данные по энергии активации этой реакции имеются в работе Кема [24], в которой катализатором служил образец окиси цинка, протый в вакууме при 480° в течение 2 час. В связи с тем, что энергия ктивации значительно изменялась с температурой, принимаем среднее чение ее $\varepsilon = 10$ *ккал/моль* при 70—150°. Высота энергетического рьера адсорбционной стадии реакции составит

$$E' = -Q_{N-H} - Q_{D-D} + Q_{N-ZnO} + Q_{H-ZnO} + 2Q_{D-ZnO},$$

$Q_{H-H} = 84{,}3$ *ккал* [21], $Q_{D-D} = 106{,}0$ *ккал* [22], $Q_{H-ZnO} = 48{,}6$ *ккал*, $_{-ZnO} = 51{,}1$ *ккал*. Отсюда $Q_{N-ZnO} = 26$ *ккал*.

Нахождение энергии связи с азотом из реакии дегидрогенизации пиперидина. Для определения ргии связи азота с катализатором в этом случае необходимо иметь уверность, что реакция протекает по реберному механизму, и знать, какой енно связью адсорбируется молекула на поверхности катализатора.

Известно, что Pt- и Pd-катализаторы легко проводят дегидрогениию пиперидина и его гомологов [25—28]. Гем-замещенные гомологи перидина не дегидрируются [29]. Следовательно, как и в случае циклоксановых углеводородов, дегидрогенизация пиперидина над платиной палладием протекает по секстетному механизму.

В работе [30] показано, что алюмосиликатный катализатор и каталиор окись хрома на окиси алюминия при температурах 450—500° дегрогенизацию пиперидина не проводят. Дегидрирование тетрагидроидина в этих условиях протекает легко. При 400° тетрагидропиридин етерпевает необратимый катализ.

Таким образом, дегидрогенизация пиперидина протекает по реберному ханизму, причем лимитирующей стадией катализа, определяющей рость реакции, является образование первой двойной связи, т. е. тегидропиридина. О том, какова ориентация молекулы пиперидина на верхности катализатора (по связи C — C или по связи C — N), позвот судить вычисление высоты энергетического барьера для каждого учая.

Первый случай. Ориентация молекулы связью C — C.

Индекс реакции и выражение для высоты энергетического барьера орбционной стадии имеет вид:

$$\begin{matrix} C & - & C \\ | & & | \\ H & & H \end{matrix} \quad E' = -2Q_{C-H} + 2Q_{C-ZnO} + 2Q_{H-ZnO}; \quad E' = -37{,}6 \text{ ккал}.$$

Второй случай. Ориентация молекулы связью C — N:

$$\begin{matrix} - & N \\ & | \\ & H \end{matrix} \quad E' = -Q_{C-H} - Q_{N-H} + Q_{C-ZnO} + Q_{N-ZnO} + 2Q_{H-ZnO}; \quad E' = -30{,}5 \text{ ккал};$$

и этом энергия связи Q_{N-ZnO} взята из реакции дейтерообмена аммиака . выше).

Из сопоставления высот энергетических барьеров ($-E'$) следует, что идрогенизация пиперидина в первой стадии должна протекать по связи — N, так как во втором случае барьер ниже (а E' больше).

Предполагая, как и ранее, первостадийный механизм протекания реакции, будем иметь

$$E' = -Q_{C-H} - Q_{N-H} + Q_{C-ZnO} + Q_{N-ZnO} + 2Q_{H-ZnO},$$

где $\varepsilon = 24{,}5$ *ккал/моль.*

Решая уравнение относительно Q_{N-ZnO} и подставляя соответствующ числовые значения, находим $Q_{N-ZnO} = 21{,}8$ *ккал.*

Таким образом получены следующие величины энергии связи азо с окисью цинка:

$Q_{N-ZnO} = 21{,}8$ *ккал* из реакции дегидрирования пиперидина;

$Q_{N-ZnO} = 26$ *ккал* из реакции дейтерообмена с аммиаком.

Принимаем Q_{N-ZnO} — 21,8 *ккал*, учитывая, что второе значение (26 *кка* получено на основании данных других авторов, на другом образце оки цинка.

На основании определенных в настоящей работе энергий связи с окис цинка оказалось возможным рассчитать адсорбционные потенциалы и в соты энергетических барьеров ряда реакций (табл. 2).

Таблица 2

Адсорбционные потенциалы и энергетические барьеры $-E$ на ZnO в *ккал*

Реакция	$u/2$	$s/2$	q	$-E$
$n\text{-}H_2 \rightarrow Ho\text{-}H_2$	0	208,4	194,4	14,
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	0	210,2	201,4	8,
$CH_3—CH=CH—CH_3 \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + H_2$	—15,1	165,9	143,4	37,
$i\text{-}C_3H_7OH \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2$	—6,8	194,4	182,0	19,
$NH_2 + D_2 \rightarrow NH_2D + HD$	0	190,3	174,6	13,
пиперидин (H, N) → пиридин (N) + $3H_2$	—7,1	167,7	142,1	32,

Выводы

1. Экспериментально определены энергии активации дегидроген зации изопропилового спирта, бутилена и пиперидина на окиси цинк
2. На основании найденных и известных из литературы энергий акт вации при помощи кинетического метода определены энергии связи D, C, O и N с окисью цинка.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Dowden, N. Mackensie, B. M. Trapnell, Proc. Roy. So **A237**, 245 (1956).
2. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, вып. 175, 97, 1956.
3. А. А. Баландин, Ж. физ. химии, **31**, 745, 1957.
4. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, **16**, 793, 1946.
5. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, **30**, 1367, 16 1956.
6. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферапонто Докл. АН СССР, **103**, 611, 1955.
7. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 634, 1955.
8. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, Докл. АН СССР, **113**, 335, 19
9. А. А. Баландин, Докл. АН СССР, **107**, 85, 1956.
10. А. М Левит, Л. Х. Флейдлин, Заводск. лаборатория, **16**, 244, 1950.

Б. Л. Молдавский, Г. Камушер, М. Кобыльская, Ж. общ. химии, 7, 1835, 1937.
V. Lazier, J. V. Vaughen, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3080, 1932.
А. Е. Агрономов, Вестн. МГУ, № 2, 109, 1951.
Г.-М. Жаброва, Л. Н. Куцева, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 92, 569, 1953.
О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 421, 1957.
L. G. Harrison, C. A. Mc Dowell, Proc. Roy. Soc., A228, 66, 1955.
V. C. F. Holm, R. W. Blue, Industr. and Engng Chem. 44, 1952.
E. Molinari, G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5233, 1953.
L. F. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey, J. Phys. Chem., 50, 559, 1956.
E. Smith, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 60, 362, 1938.
П. Коттрелл, Прочность хим. связей, ИИЛ, 1956.
Nat. Bur. Standards, Circ. 500, Washe, 1952.
А. А. Баландин, А. А. Пономарев, Ж. общ. химии, 26, 1146, 1956.
C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A214, 413, 1952.
Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, 57, 669, 1924; Собр. труд. Изд-во АН СССР, М., 1955, т. III, стр. 76.
Н. Д. Зелинский, П. П. Борисов, Ber., 57, 150, 1924; Собр. труд. акад. Н. Д. Зелинского Изд-во АН СССР, М., 1955, т. III, стр. 267.
M. Ehrenstein, Ber., 64, 1137, 1931.
Ю. К. Юрьев, Г. П. Мироненко, Уч. зап. МГУ, 6, 277, 1936.
А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, Сборник статей по общей химии, т. 2, 1105, 1953.
Ю. К. Юрьев, Е. Г. Вендельштейн, Уч. зап. МГУ, 151, 221, 1951.

DETERMINATION OF THE BOND ENERGIES OF H, D, C, O AND N WITH ZINC OXIDE BY MEANS OF THE KINETIC METHOD

A. A. Balandin and *I. D. Rozhdestvenskaya (Moscow)*

Summary

The activation energies of the dehydrogenation of isopropyl alcohol, butylene and [p]eridine on zinc oxide have been determined. With the aid of the activation energies [fou]nd in the present investigation and those known from the literature the bond energies [of H], D, C, O and N with zinc oxide have been determined by means of the kinetic method

---

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА

V. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ И РОЛЬ ПРОЦЕССОВ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ

М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий

В работах [1, 2] была изучена кинетика и механизм реакции окислени азота под действием электронных ударов. Измерения проводились в инте вале давлений 10^{-2}—10^{3} *мм* рт. ст. и при энергиях электронов от нескол ких eV до 200 keV. Были установлены основные закономерности кинетик второй порядок реакции, энергия активации в пределах 2—7 *ккал/мол* Была установлена роль образования ионов азота, а также процесс рекомбинации противоположно заряженных ионов, и дано выражен константы скорости реакции как функции констант реагирующих мол кул, величин, характеризующих ионизацию и рекомбинацию ионо и параметров действующего излучения.

Как показали предыдущие исследования, уже при давлении, меньше 1 *атм*, на кинетику реакции, по-видимому, существенно влияют процесс рекомбинации противоположно заряженных ионов, в результате чего ко станта скорости реакции сильно уменьшается. Так как эти процессы з висят от давления, для изучения их роли в реакции окисления азота был существенно исследовать кинетику окисления азота в достаточно широко интервале давлений.

В этой статье излагаются результаты исследования кинетики этой реа ции под действием γ-излучения в интервале давлений от 1 *мм* рт. ст. 150 *атм*.

Экспериментальная часть

Методика. В качестве источника γ-излучения служил изотоп Co^{60} активност 1,4 и 20 *ккюри*. Облучение производилось в ампулах из молибденового стекла и нерж веющей стали объемом от 10 до 500 *см* ^{3}. Перед заполнением ампулы тщательно пром вались и сушились. О чистоте ампул судили по электропроводности растворов, пол ченных при их промывке.

Азот и кислород очищались и сушились в стандартных системах. Дозировка г зов осуществлялась по давлению, которое измерялось ртутными и мембранными м нометрами. Температура в ампуле при облучении регулировалась электронным терм регулятором и измерялась термопарой.

После облучения в ампулу впускали дважды дистиллированную воду. Затем а пула выдерживалась для поглощения окислов азота в течение нескольких суток.

Азотная и азотистая кислоты определялись колориметрически. Азотная кисло определялась по реакции с дисульфофеноловой кислотой и аммиаком, азотистая ки лота— по реакции с γ-нафтиламином и сульфаниловой кислотой.

Оптическая плотность окрашенных растворов составляла для HNO_3 0,42 при дл не волны света 4130 Å и для HNO_2 0,33 при 5080 Å при концентрациях 1 *мг/л*. Мин мальные количества кислоты, которые можно было определить этим методом, составл ли $\sim 10^{-3}$ *мг*. Закись азота определялась разгонкой сконденсированных окислов аз та под вакуумом.

Количество поглощенной энергии γ-излучения определялось по д зиметрической реакции окисления двухвалентного железа в трехвален ное в растворах 0,8 *N* серной кислоты. В каждом опыте одновремен облучались в одинаковых условиях от 2 до 25 ампул, из которых 1— являлись дозиметрическими. В качестве дозиметрической была испол

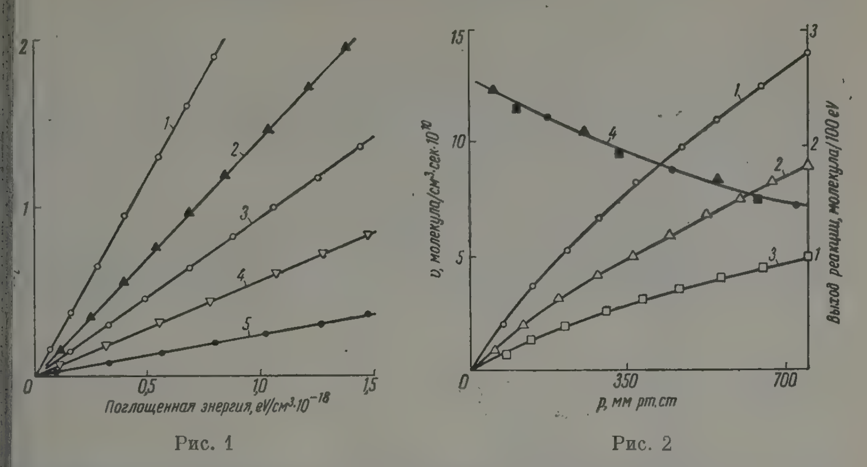


Рис. 1 Рис. 2

...1. Зависимость концентрации NO_2 от количества поглощенной энергии E. Экспо...ия 73,5 часа, температура 20°, объем ампулы 31,5 *см*^{3}. Давление и состав: *1* — 100 ...рт. ст., 50% N_2 + 50% O_2; *2* — 200 *мм* рт. ст., 80% N_2+20% O_2; *3* — 400 *мм* рт. ... 85% N_2 + 15% O_2; *4* —600 *мм* рт. ст., 90% N_2+10% O_2; *5* — 730 *мм* рт. ст., 100% N_2 над поверхностью воды

... 2. Зависимость скорости реакции $dc/d\tau$ и энергетического выхода G от давления. ...позиция 93,6 часа, объем ампулы 31 *см*^{3}, температура 15°. Максимальная интенсив...ть облучения и состав смеси: *1* — 5,9·10^{14} eV/*мин·см*^{3}, 20% O_2 + 80% N_2; *2* — ...10^{14} eV/*мин·см*^{3}, 20% O_2 + 80% N_2; *3*—2,1·10^{14} eV/*мин.см*^{3}; 80% O_2 +20% N_2; ... энергетический выход реакции для зависимостей (*1*)—(*3*) (зачерненные точки соответствуют светлым)

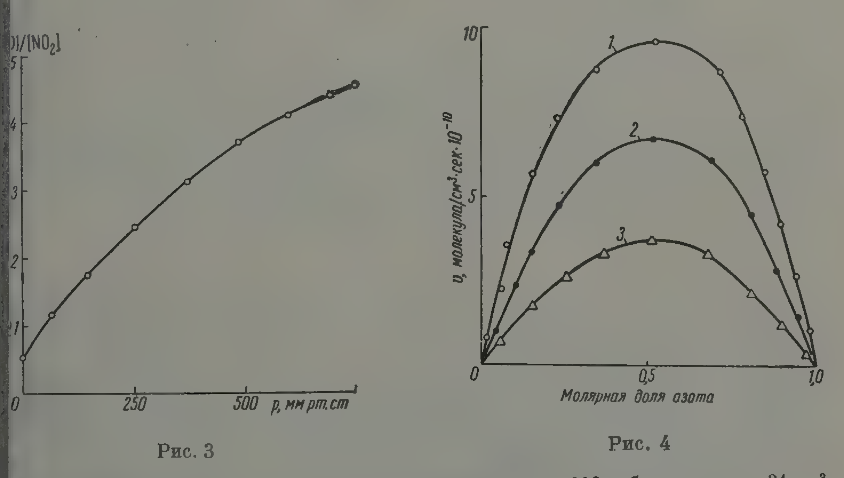


Рис. 3 Рис. 4

... 3. Относительный выход закиси азота. Температура 20°, объем ампулы 31 *см*^{3}, ...сь состава 80% N_2 + 20% O_2, экспозиция 36 час., поглощенная энергия 1,2·10^{16} ÷ ÷ 1,5·10^{18} eV/*см*^{3}

... 4. Зависимость скорости реакции от молярной доли азота в газовой смеси. Экс...иция 28 час., объем ампулы 30,5 *см*^{3}, температура 22°. Интенсивность облучения ...авление: *1* — 4,02·10^{14} eV/*мин·см*^{3}, 750 *мм* рт. ст.; *2* — 2,33·10^{14} eV/*мин см*^{3}. 500 *мм* рт. ст.; *3* — 0,98·10^{14} eV/*мин·см*^{3}, 200 *мм* рт. ст.

зована также реакция окисления азота в газе при давлении 1 *атм*. Эне гетические выходы этой реакции приведены в статье [3].

Результаты измерений. На рис. 1 приведена зависимос концентрации NO_2 от количества поглощенной энергии излучения. К видно из рисунка, концентрация прямо пропорциональна поглощени энергии. Максимальная концентрация NO_2 в этих опытах не превыш ла 0,1%.

На рис. 2 приведены зависимости скорости реакции и энергетическо выхода от давления в пределах 0—750 *мм* рт. ст. при 15°. Как видно рисунка, абсолютная скорость реакции увеличивается с давлением, одн ко гораздо слабее, чем это должно быть для реакции второго поряди

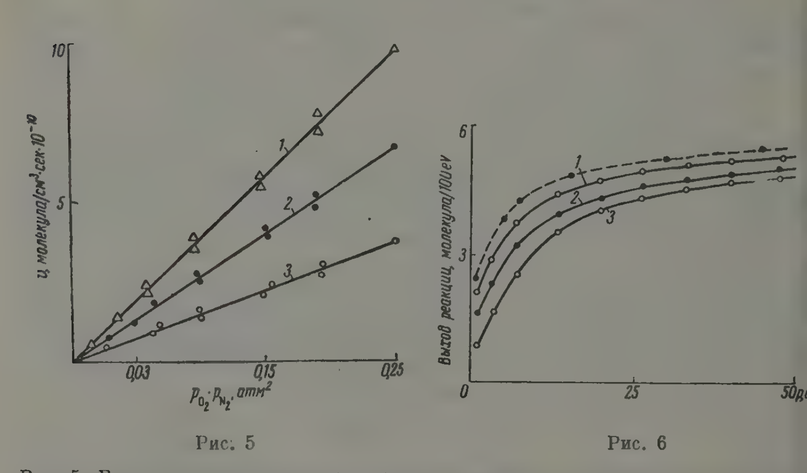


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Выполняемость уравнения второго порядка — зависимость скорости реак от произведения парциальных давлений. Экспозиция 28 час., поглощенная энерг *1*—6,70·10^{17}; *2*—3,9·10^{17}; *3*—1,65 eV/*см*³

Рис. 6. Зависимость энергетического выхода реакции от давления. Температура объем ампулы 300 *см*³, экспозиция 20—80 час. Состав смеси: *1*—50% N_2 + 50% *2* — 80% N_2 + 20% O_2; *3* — 90% N_2 + 10% O_2. Пунктирная кривая: состав см 80% N_2 + 20% O_2, температура 150°

Энергетический выход реакции несколько снижается с увеличением да ния. Следовательно, скорость реакции, отнесенная к единице энерг также уменьшается.

На рис. 3 приведена зависимость относительного выхода закиси аз N_2O от давления. Отношение выхода N_2O к выходу NO_2 растет с давлени

На рис. 4 приведена зависимость скорости реакции от состава см при давлениях до 1 *атм*. Скорость реакции, как и в опытах с электрон пучком, имеет максимум при составе смеси 1 : 1, что соответствует втор порядку реакции. Выполняемость уравнения второго порядка для опы с варьированием состава при давлениях до 1 *атм* иллюстрируется рис

На рис. 6 приведена зависимость выхода реакции от давления. которые величины приведены в табл. 1. Выход N_2O в 2—3 раза мень чем NO_2. Эти результаты могут быть объяснены следующим обра образование N_2O, по-видимому, происходит в основном в тримолекул ном процессе взаимодействия атома кислорода с молекулой азота при личии третьего тела. В то же время образование NO_2, как нами было у новлено [1—6], идет при двойных соударениях. Поэтому относитель выход N_2O с ростом давления должен увеличиваться.

Таблица 1

Энергетический выход реакции окисления под действием γ-излучения Co^{60}

p, атм	*t*, °C	Состав смеси, азот : кислород	Выход N_2O, молекул/100 eV	Выход N_2O_2, молекул/100 eV
0,00135	18	1 : 1	0,15	3,53
0,067	22	1 : 4	0,25	2,46
0,134	20	4 : 1	0,35	2,31
0,677	22	4 : 1	0,58	1,72
1	17,5	1 : 4	0,62	1,41
1	20	1 : 10	—	0,72
1	20	1 : 1	—	2,16
1	150	4 : 1	—	2,45
3	20	1 : 1	1,02	2,82
5	150	4 : 1	—	3,31
10	20	1 : 1	—	4,12
15	150	4 : 1	—	4,83
20	20	4 : 1	—	4,31
25	20	4 : 1	—	4,50
30	150	4 : 1	—	5,15
45	150	4 : 1	3,20	5,45
50	20	10 : 1	2,87	4,80
100	20	1 : 1	—	5,32
150	20	1 : 1	—	5,60

Обсуждение результатов

З то время как зависимость скорости реакции от состава смеси удовле-ряет уравнению второго порядка, зависимость ее от общего давления этно отклоняется от этого закона уже при давлениях, меньших 1 *атм*. же относится к энергетическому выходу реакции, который при не-ьшой концентрации продуктов реакции пропорционален ее скоро- [7].

Если бы удовлетворялось уравнение второго порядка в отношении исимости от общего давления, то энергетический выход был бы про-ционален общему давлению. Действительно: $G \sim v/E$, где v — ско-ь реакции, E — поглощенная энергия. Так как при действии γ-излу-ия $E \sim p$, а $v \sim p^2$, то $G \sim p$. В действительности, как это видно на 6, только небольшой начальный участок кривых $G - p$ удовлетво- линейной зависимости. Вся же кривая соответствует зависимости е слабой, чем $G \sim \sqrt{p}$.

При давлениях же, меньших 1 *атм*, выход реакции вообще не растет, адает с ростом давления, как это видно из рис. 2.

З работе [4] было показано, что наблюдавшиеся различия в значениях станты скорости при низких и атмосферном давлениях могут быть иснены, если учесть, что с повышением давления начинают заметно нвляться процессы рекомбинации противоположно заряженных ов, которые приводят к уничтожению ионов N_2^+ и, следовательно, ньшению скорости реакции и энергетического выхода.

Причина отклонений от второго порядка, наблюдающихся в этой оте, также, по-видимому, обусловлена этими процессами.

З статье [4] было показано, что если учесть процессы рекомбинации ов, то константа скорости второго порядка начинает зависеть от дав-ия. Имеет место следующая приближенная зависимость:

$$k \approx a\sqrt{T/\alpha p}, \quad (1)$$

k — константа скорости реакции; T — температура, α — коэффициент омбинации ионов; p — давление; a — коэффициент, зависящий от иств газов и параметров излучения.

Величина коэффициента рекомбинации ионов α зависит от давлен
По данным [8—11] для воздуха α растет с увеличением давления приб
зительно до 1—2 *атм*, затем, пройдя через максимум, падает с повы
нием давления. Такая зависимость α от давления качественно согласуе
с зависимостями энергетического выхода реакции от давления, при
денными на рис. 2 и 6.

Сопоставим количественные зависимости $\alpha = f(p)$, соответствую
этим результатам и определенные непосредственными измерения
Для этого, используя соотношение (1) и уравнение скорости реак
$v = kp_{O_2} \cdot p_{N_2}$ и учитывая, что энергетический выход реакции $G \sim v$,
лучим

$$\alpha = [bN(1 - N)]^2 \frac{pT}{G^2},$$

где N — молярная доля одного из газов, например кислорода, коэф
циент b включает константу скорости и зависит от свойств излучени
облучаемой среды.

Уравнение (2) позволяет, таким образом, проверить зависимо
коэффициента рекомбинации ионов от давления, пользуясь экспери
тальными данными для энергетического выхода реакции при раз
давлениях.

В табл. 2 приведены результаты расчета по уравнению (2) из дан
по окислению азота в смеси, соответствующей по составу воздуху. Там
приведены значения этой величины по определениям Ланжевена
Хендрена [9] и Тиркилля [10].

Таблица 2

Зависимость коэффициента рекомбинации от давления в воздухе

p, *мм* рт. ст.	Энергетич. выход реакции окислен. азота молекула/100 eV	Коэффициент рекомбинации ионов *см³/сек*·10⁶	
		по данн. окисл. азота	по данн. работ [8—10]
500	1,72	0,84	1,33
600	1,60	1,16	1,46
700	1,50	1,54	1,52
760	1,55	1,57	1,56
1520	1,75	2,46	1,74
2280	2,22	2,27	1,56
3040	2,82	1,88	1,24

Как видно из таблицы, в обоих случаях коэффициент рекомбина
имеет максимум при давлении 1—2 *атм*. Значения α соответствуют д
другу и по порядку величины. Точного совпадения, естественно, ожид
нельзя, так как при выводе уравнения (1) в работе [4] была принята уп
щенная схема механизма реакции, и сделан ряд приближений. Кр
того, конечно, имеют значение неточности в измерениях.

Тот факт, что рассчитанные, исходя из уравнения второго поря
реакции, величины правильно передают зависимость коэффициента
комбинации от давления, указывают на то, что отклонения от втор
порядка при повышении давления действительно связаны с изменен
коэффициента рекомбинации ионов.

Рассмотрим особенности этих процессов при высоких давлени
В этом случае схема механизма реакции должна учитывать также п
цессы, которые не рассматривались для малых давлений в работе
в которой была выведена формула (1). Это процессы 2), 3), 5), 7) и 9),
роятность которых становится достаточно большой при высоких д
лениях:

Процесс	Константа скорости
1) $N_2 \rightsquigarrow N_2^+ + e$	k_1
2) $N_2 \rightsquigarrow N_2^* \to 2N$	k_2
3) $O_2 \rightsquigarrow O_2^* \to 2O$	k_3
4) $N_2^+ + O_2 \to NO^+ + NO$	k_4
5) $N + O_2 + M \to NO_2 + M$	k_5
6) $N_2^+ + O_2^- \to 2N + O_2$	k_6
7) $N + O + M \to NO + M$	k_7
8) $N_2^+ + O_2^- \to N_2 + O_2$	k_8
9) $N_2^+ + O_2 \to N_2 + O_2^+$	k_9
$N_2 + OE_2 \rightsquigarrow 2NO$	k

Рассматривая процесс как стационарный, получим для промежуточ-
к частиц:

$$\frac{d[N_2^+]}{dt} = k_1[N_2] - (k_4 + k_9)[N_2^+][O_2] - (k_6 + k_8)[N_2^+][O_2^-] = 0; \quad (3)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = k_2[N_2] + 2k_6[N_2^+][O_2^+] - (k_5[O_2] + k_7[O])[N][M] = 0; \quad (4)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_3[O_2] - k_7[N][O][M] = 0. \quad (5)$$

К условиям стационарности (3)—(5) следует добавить условие
ктронейтральности газа:

$$[O_2^-] \approx [N_2^+] + [O_2^+], \quad (6)$$

условие равновероятности ионизации:

$$(1 - N)[O_2^+] \approx N[N_2^+]. \quad (7)$$

Обоснование этих приближений приведено в статье [1].

Из уравнений (3)—(7) получаем выражения для стационарных кон-
траций промежуточных частиц:

$$[N_2^+] = \sqrt{r^2p^2 - sp} - rp; \quad (8)$$

$$[N] = \frac{k_2(1-N) - k_3k_7}{Nk_5}\frac{1}{P} + \frac{2k_6}{1-N}\left(2r^2p - s - 2r\sqrt{r^2p^2 - sp}\right)P; \quad (9)$$

$$[O_2^-] = \frac{1}{1-N}\sqrt{r^2p^2 - sP} - \frac{r}{1-N}P; \quad (10)$$

$$[O] = \frac{kN}{\frac{t}{P} + \frac{2k_6}{1-N}\left(2r^2p - s - 2r\sqrt{r^2p^2 - sp}\right)P}, \quad (11)$$

е постоянные r, s, t равны

$$r = \frac{N(1-N)(k_4 + k_9)}{2(k_6 + k_8)}; \quad (12)$$

$$s = \frac{k_1(1-N)^2}{k_6 + k_8}; \quad (13)$$

$$t = \frac{k_2(1-N) - k_3k_7}{Nk_5}. \quad (14)$$

Подставляя значения концентраций промежуточных частиц в уравне-
е для скорости образования NO по реакциям (4), (5) и (7), получаем:

$$v = \left(c - \frac{d}{ap}\right)p^2, \quad (15)$$

где

$$c = \frac{4k_6r^2}{1-N} - k_4Nr - \left(\frac{4k_6r}{1-N} - k_4N\right)\sqrt{r^2 - \frac{s}{p}}\,;$$

$$d = (2k_1k_6 - k_2k_8)(1-N).$$

Пренебрегая зависимостью (16) от давления, можно записать для эфф
тивной «константы второго порядка» выражение:

$$k \approx c - \frac{d}{\alpha p}.$$

Аналогично предыдущему, используя уравнения (15) и (18), выраз
коэффициент рекомбинации через энергетический выход реакции

$$\alpha = \frac{e}{fp - G},$$

где e, f — постоянные.

В табл. 3 сопоставлены результаты расчета зависимости α от давлен
по формуле (19), исходя из данных о зависимости энергетического выхо
от давления, приведенных в табл. 1 и на рис. 6.

Ввиду того что коэффициент c имеет сложную природу, расчет про
веден в относительных единицах. Данные сопоставлены с величина
коэффициента рекомбинации ионов в воздухе для соответствующих да
лений, рассчитанных по данным Мехлера [11]. Как показывает сопоста
ление, обе зависимости хорошо согласуются.

Таким образом наблюдаемые отклонения от уравнения второго поряд
должны быть отнесены в основном за счет зависимости коэффициен
рекомбинации ионов от давления.

Таблица 3

Зависимость коэффициента рекомбинации от давления при высоких давлениях

p, *атм*	Энергетический выход реакции, молекула/100 eV	Коэффициент рекомбинации ионов, отн. ед.	
		рассч. по (19)	опыт
10	3,60	1,00	1,00
15	4,02	0,65	0,69
20	4,27	0,48	0,50
25	4,50	0,38	0,40

Выражаем благодарность Е. И. Золотареву, Е. В. Большун, З. И. Б
зовикиной и Ф. М. Раппопорт за помощь при проведении измерений.

Выводы

1. Исследован процесс окисления азота под действием γ-излучен
при давлениях от 1 *мм* рт. ст. до 150 *атм* и температурах 15—25° и 15

Количество образовавшейся NO_2 пропорционально продолжительн
сти и интенсивности облучения. Отношение N_2O к NO_2 увеличивает
с повышением давления.

2. При увеличении давления до 1 *атм* энергетический выход пада
выше 1 *атм* выход растет и достигает 5—6 молекул NO_2 на 100 eV п
150 *атм*.

3. Зависимость скорости реакции от состава смеси соответствует ура
нению второго порядка. Зависимость скорости реакции и энергетическо

хода от давления отклоняется от второго порядка. Основная причина, словливающая это отклонение, заключается в рекомбинации ионов. 4. Даны зависимости между константой скорости реакции и коэффициентом рекомбинации ионов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Сб. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, Москва, 1958, стр. 145, 171.
М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 33, 463, 1959.
С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, Атомная энергия, 3, 350,1957.
М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий. Тр. 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1958, стр. 26.
М. Т. Дмитриев, Ж. физ. химии, 32, 2418, 1958.
С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, Докл. АН СССР, 103, 647, 1955.
С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, Ж. физ. химии, 32, 2686, 1958.
P. Langevin, Ann. chim. phys., 28, 433, 1903.
L. L. Hendren, Phys. Rev., 21, 314, 1905.
H. Thirkill, Proc. Roy. Soc., 88A, 490, 1913.
W. Mächler, Z. Phys., 104, 1, 1937.

RADIATION OXIDATION OF NITROGEN

V. THE KINETICS OF NITROGEN OXIDATION INDUCED BY γ-RADIATION AND THE PART PLAYED BY ION REKOMBINATION

M. T. Dmitriev and *S. Ya. Pshezhetskiĭ (Moscow)*

Summary

The oxidation of nitrogen induced by γ-radiation has been investigated at pressures ging from 1 mm Hg to 150 atm. The amount of NO_2 formed is proportional to the duon and intensity of the irradiation. The ratio of N_2O to NO_2 grows with the pressure. h increase in pressure from 1 mm. to 1 atm. the energy yield decreases. Above 1 atm. yield grows, attaining a value of 5—6 molecules NO_2 at 150 atm. The N_2O yield at 50 atm. and 150° is 2.5—3.5 molecules per 100 eV.

Up to 1 atm. the dependence of the reaction rate upon the gas composition is in line second order kinetics. The dependence of the rate upon the pressure deviates from second order. This is mainly due to the increasing importance of the recombination egative and positive ions, causing a fall in the reaction rate. This result is in agreement the previously elucidated part played by the formation of nitrogen ions in the reac. Quantitative correlations between the rate constant of the reactions and ficient of recombination of the ions have been presented.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РАДИКАЛОВ У ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

Ю. П. Егоров, И. А. Ромадан, В. А. Шляпочников и Н. И. Шуйкин

В ряде ранее опубликованных работ [1—6] одним из нас описан мет алкилирования ароматических углеводородов молекулярными сое нениями спиртов с трехфтористым бором в две стадии. В первой стад готовились молекулярные соединения насыщением сухих спиртов E при охлаждении льдом. Затем полученные соединения, отвечаю формуле $2ROH \cdot BF_3$, употреблялись без предварительной перегон для реакции алкилирования ароматических углеводородов. Реак проводилась при температурах 165—170° при атмосферном давлении и при тех же температурах под давлением паров реагирующих вещес в автоклаве. Бензол и толуол этим методом алкилируются только в ав клаве при 180—230° и давлении 50—110 *атм* в зависимости от приро исходного спирта.

В литературе имеются многочисленные работы, относящиеся к алкилирова ароматических соединений олефинами и спиртами в присутствии трехфтористого б или его соединений с промоторами. Наиболее часто в качестве активаторов употр ляются вода, фосфорный ангидрид, серная, фтористоводородная и фосфорная кисло Как правило, реакции алкилирования в присутствии BF_3 проводятся при довол низких температурах с применением растворителя. Некоторыми исследователями ло показано, что комплексы, приготовленные с участием BF_3, в процессе реакции зывают изомеризацию нормальных радикалов во вторичные, а изо-радикалов в т тичные. Так, в работе [7], при алкилировании бензола пропиленом в присутствии к плекса $BF_3 \cdot H_2SO_4$ был получен изопропил- и 1,4-диизопропилбензолы. Изомериза наблюдалась также в работе [8] при алкилировании моноалкилбензолов спиртами присутствии BF_3 и P_2O_5 в качестве промотора. Например, при алкилировании тол ла *н*-бутиловым спиртом получен пара-вторичный бутилтолуол с выходом 90%. В боте [9] было найдено, что бензол с *н*-бутиловым спиртом образует вторичный бут бензол с выходом 73%, если в качестве катализатора берется BF_3, а промоторами ляются P_2O_5, H_2SO_4, C_6H_5 — SO_3H. В работе [10] авторы нашли, что нормальный п пиловый и изопропиловый спирты дают с бензолом в присутствии BF_3 идентичный п дукт — изопропилбензол. Было проведено изопропилирование бензола, толуола изопропилбензола пропиленом в присутствии эфирата трехфтористого бора [А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и М. В. Курашев [12] установили факт изомериза радикалов, проведя алкилирование нафталина пропиленом и бутеном-1 в присутст комплекса $BF_3 \cdot H_3PO_4$. При этом были получены изопропилнафталин и вторичнобут нафталин.

Наши данные, полученные при алкилировании нафталина и дифенила молекул ными соединениями типа $2ROH \cdot BF_3$, не согласуются с выводами ряда авторов. видимому, реакции, проводимые в отсутствие активаторов, идущие в сравнител жестких условиях (температура 165—170°), осуществляются через иной механи Так, в предыдущих наших работах [1—3] было найдено, что в реакциях алкилир ния нафталина и дифенила нормальными спиртами, проводимых при атмосферном д лении, получаются алкилнафталины и алкилдифенилы с нормальными радикала Например, при алкилировании нафталина *н*-бутиловым, *н*-амиловым и *н*-пропило спиртами получались алкилнафталины с нормальными радикалами. Строение *н*-бут нафталина подтверждено методом спектроскопии [13] и специальным методом дейте обмена в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова в лаборатории А. И. I тенштейна. При алкилировании изобутиловым и изоамиловым спиртами и при атм ферном давлении образуются бутил- и амилнафталины и дифенилы, содержащие т ичные радикалы. Если же реакция проводилась под давлением 25—30 *атм*, а в к

алкилирующих агентов брались соединения типа 2 $ROH \cdot BF_3$, либо спирты и ката-
лизатор $BF_3 \cdot H_3PO_4$, то во всех опытах наблюдались превращения нормальных радика-
во вторичные, а радикалов изостроения — в третичные. При алкилировании нафта-
а и дифенила нормальными пропиловым, бутиловым и гексиловым спиртами были
учены соответствующие алкилпроизводные с вторичными радикалами. С изобути-
ым и изоамиловым спиртами образовались кристаллические вещества: 1,4-ди-
т.-бутилнафталин, 1,4-ди-*трет.*-амилнафталин, *п-трет.*-бутилдифенил и *п-трет.*-
дифенил. Из них первый и четвертый известны в литературе [14, 15]. Отсюда мож-
сделать вывод, что при указанных условиях реакция проходит через образование
межуточных олефинов, как и в цитированных выше работах.

Весьма интересное наблюдение сделано при проведении реакции алкилирования
зола различными спиртами. Реакция с бензолом осуществлялась при 200—230° и
лении 90—110 *атм* [6]. Было найдено, что при алкилировании бензола нормальным
пиловым спиртом получался изопропилбензол с выходом 60—70%. Вместе с ним
азовался диизопропилбензол с выходом 20—32%. Нормальный бутиловый спирт
вторичный бутилбензол, выход которого составлял 66—70% и ди-вторичнобутил-
золы с выходом 20—22%. По аналогии с предыдущими опытами следовало ожидать,
изоспирты дадут алкилбензолы с третичными радикалами. Однако вопреки ожи-
ям в реакциях алкилирования изобутиловым и изоамиловым спиртами были полу-
ы алкилбензолы с теми же самыми радикалами, что и у исходных спиртов. Интерес-
тметить и еще один экспериментальный факт: при алкилировании бензола нормаль-
и спиртами получаются алкилбензолы с вторичными радикалами и одновременно
ими образуются побочные продукты: простые эфиры с нормальными радикалами.
, при проведении реакций с *н*-пропиловым и *н*-бутиловым спиртами в некоторых
тах были получены ди-*н*-пропиловый и ди-*н*-бутиловый эфиры с выходами 25—40%
ресчете на исходный спирт.

На основании полученных данных пока трудно объяснить механизм реакции ал-
ирования изоспиртами. Можно лишь только предполагать, что здесь также реакции
ходят через промежуточное образование олефинов. Однако возможен и иной меха-
м реакции с выделением воды за счет гидроксильной группы спирта и водорода бен-
ьного кольца.

Строение соединений, полученных указанными выше способами, подтверждено
одом инфракрасной спектроскопии. Главная цель спектрального исследования за-
ючалась в определении структуры боковой цепи, для чего была использована область
от валентных CH-колебаний (2800—3000 *см*$^{-1}$).

На основании нашего экспериментального материала [13, 16] мы были вправе ожи-
ь, что для моноалкилзамещенных бензолов, нафталинов и дифенилов влияние аро-
ических ядер на валентные CH-колебания цепочки будет достаточно малым. Сам
икал, с данной точки зрения, в известной мере подобен парафиновому углеводо-
у. Как показал опыт, это утверждение справедливо при $n \geqslant 3$. Известно, что в ин-

Константы веществ, исследованных инфракрасной спектроскопией

Название веществ	Т. кип./давл. °C / мм	Т. застывания, °C	d_4^{20}	n_D^{20}
пропилбензол	152/758	—	0,8614	1,4907
изопропилбензол	206—207/754	—	0,8550	1,4865
ричный бутилбензол	173/757	—73	0,8619	1,4898
-вторично-бутилбензол	257/752	—	0,8528	1,4854
бутилбензол	172,5/752	—49	0,8537	1,4878
-изобутилбензол	239/754	—	0,8461	1,4847
амилбензол	191,7/751	—	0,8738	1,4900
Изопропилнафталин	82,4/0,7		0,9783	1,5860
Ди-изопропилнафталин	293/760	130	—	—
торично-бутилнафталин	87,7/0,2	—7,7	0,9657	1,5778
Ди-вторично-бутилнафталин	324/756	—	0,9497	1,5557
рет.-бутилнафталин	70/0,1; 271/756	—5,2	0,9677	1,5783
Ди-*трет.*-бутилнафталин	107/0,7	132	—	—
рет.-амилнафталин	85/0,3; 284/760		0,9660	1,5763
Ди-*трет.*-амилнафталин	312/760	119	—	—
зопропилдифенил	98,3/0,6	—	0,9798	1,5698
п-Ди-изопропилдифенил	108/0,4	—	0,9907	1,5562
торичный бутилдифенил	300/758	+13	0,9681	1,5698
п-Ди-вторично-бутилдифенил				
рет.-бутилдифенил	103/0,15	52	0,9680	1,5718
п-Ди-*трет.*-бутилдифенил	114/0,1	126	0,9691	1,5548
рет.-амилдифенил	107/0,1	46	—	—

фракрасных спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния алканов и ются полосы, положение которых характеризует колебания в CH, CH_2 и CH_3-гр пах, а интенсивность количественно связана с числом соответствующих групп. Оп деление числа метильных и метиленовых групп в молекуле дает некоторую возм ность установления ее структуры. В литературе имеется ряд работ [16—2 где с известным успехом использована область валентных CH-колебаний для решен этой задачи и в которых показано, что пиковая интенсивность полос поглощения 293 ±5 $см^{-1}$ и 2965±5 $см^{-1}$, относящихся к CH_2- и CH_3-группам соответственно, линей

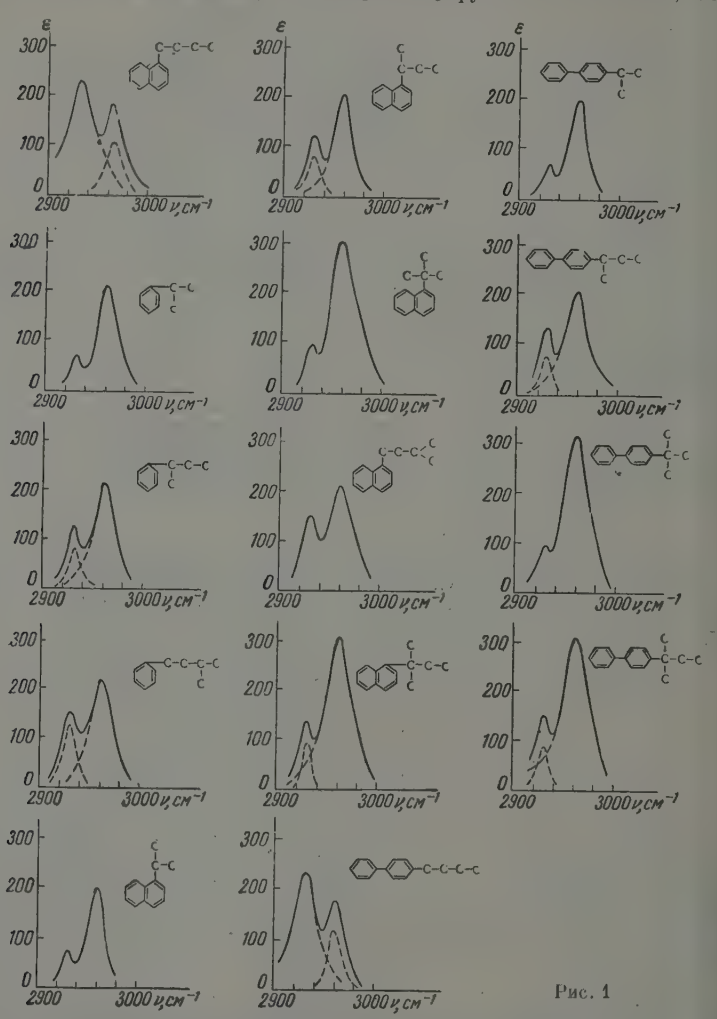


Рис. 1

зависит от числа этих групп. Особенно четко это показано для полосы 2930 $см^{-1}$. Им ются также данные, позволяющие предполагать, что для полосы 2965 $см^{-1}$ сохраняет та же закономерность, которая в пределах практической точности не зависит от степ ни разветвленности алкана [20, 22]. Основываясь на вышеизложенном, мы и провел настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Спектры алкилнафталинов и дифенилов, константы которых приве дены в таблице, получены на инфракрасном спектрометре ИКС 1 с призмой LiF, с постоянной шириной входной и выходной щели, равно

3 *мм*. Источник типа глобар питался переменным током силой 10А; пряжение, подаваемое па усилитель ФЭОУ-15, составляло 1,8 V. Использалась кювета постоянной толщины 0,05 *мм*. Вещества исследовались растворе CCl_4; концентрация подбиралась такой величины, чтобы оптичеая плотность $D = 0{,}45—0{,}65$. Оценка интенсивности проводилась изменением отклонений гальванометра на полосе поглощения (I) и фоне (I_0) — ектре чистого CCl_4 в этой же области.

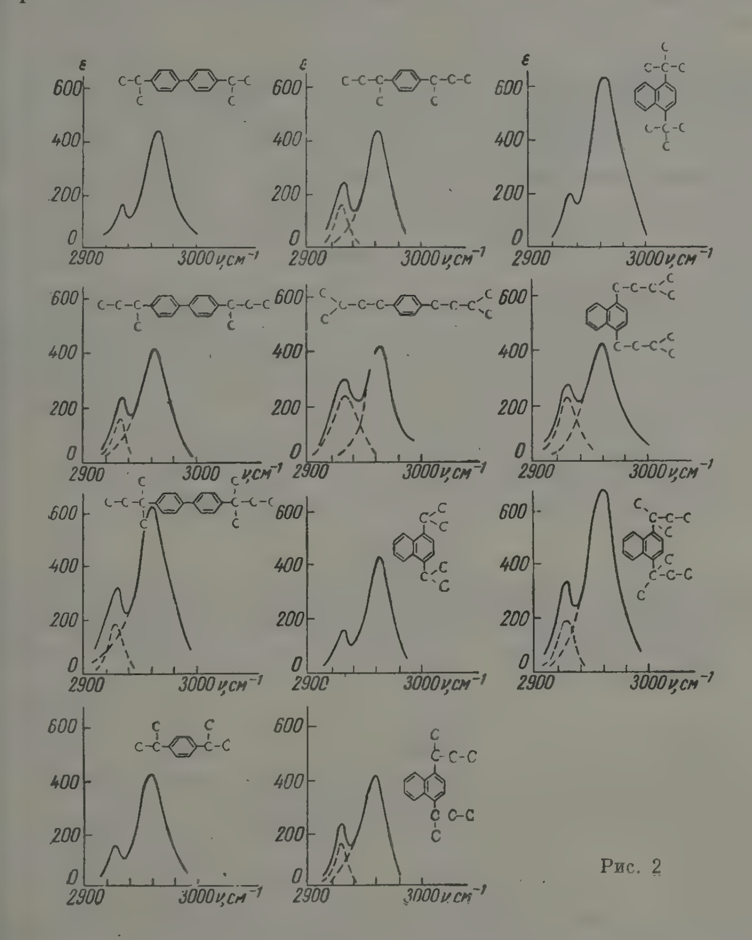


Рис. 2

Метод оценки разветвленности. Результаты измений для всех исследованных соединений приведены на рис. 1, 2; $E = f(\nu)$, коэффициент молярного поглощения определяется уравнениями:

$$E = \frac{D}{cd}; \quad (1)$$

$$D = \lg\frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

c — концентрация в *г-моль/л*; d — толщина слоя в сантиметрах, ν — волновое число в $см^{-1}$.

Сравнивая ряды спектров моно-алкилзамещенных бензолов, дифенив и нафталинов (рис. 1), можно заметить, что спектральная картина области 2900—3000 $см^{-1}$ определяется только характером радикала.

Для одинаковых радикалов спектры повторяются как качественно, т и количественно. Таким образом предположение о слабом взаимн влиянии алкильных радикалов и ароматических ядер действитель подтверждается.

Интенсивность полосы 2965 *см*$^{-1}$ пропорциональна числу метильн групп, например: для нормального радикала с одной CH_3-групп $E = 100$ единицам, а для *трет.*-амильного $E = 300$ единицам. То наблюдается для полосы 2930 *см*$^{-1}$, интенсивность которой прямо пропо циональна числу CH_2-групп: для *трет.*-амильного радикала $E = 70$ 80 единицам, а для *н*-бутильного $E = 220$ единицам. Для получения эт количественных данных необходимо было учитывать взаимное перекр вание полос поглощения, которое было выполнено в предположении си метричности полос, аналогично [21]. На рис. 1 и 2 в ряде случаев пункт ром показано разделение пиков. Вводимые обычно в расчеты интенсивн стей поправки на конечную ширину щели нами не использовались, т как при данных условиях (область 2900—3000 *см*$^{-1}$, щель 0,13 *мм*) вел чина поправки незначительна; интенсивность изменяется примерно 1,5—2%.

Для радикалов, относительно строения которых имелись некотор сомнения, были проведены более детальные исследования по обычн спектральным методикам [18, 22]. Так, например, для изоамилбензо проводилось изучение спектра в области скелетных СС-колебаний. Отсу ствие поглощения около 1250 *см*$^{-1}$ показало, что четвертичного ато углерода в молекуле не имеется.

У пара-дизамещенных ароматических соединений (рис. 2) указанн закономерности полностью сохраняются и интенсивность полос поглощ ния оказывается соответственно увеличенной в два раза.

Выводы

На основании исследования инфракрасных спектров в области вален ных СН-колебаний показана возможность определения структуры радик ла в соединениях типа Ar — R, где Ar — фенил, дифенил и нафти а R — алкильные группы от C_3 до C_5.

Поступила
17.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ромадан, Т. И. Рандель, Ж. общ. химии, 26, 202, 1956.
2. И. А. Ромадан, Ж. общ. хим., 27, 1838, 1957.
3. И. А. Ромадан, Ж. физ. химии, 27, 1939, 1957.
4. И. А. Ромадан, Ю. Э. Пелчер, О. А. Витол, Изв. АН Латв. ССР, 143, 1957.
5. И. А. Ромадан, Э. Я. Грикитс, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, № 705, 1959.
6. И. А. Ромадан, Ю. Э. Пелчер, Ж. общ. химии, 29, 203, 1959.
7. S. J. Slanina, F. Y. Sowa, J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. So 57, 1548, 1935.
8. Ch. E. Welsh, G. F. Hennion, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2603, 1941.
9. N. E. Taussaint, C. E. Hennion, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1145, 19
10. J. F. McKenna, F. J. Sowa, J. Amer. Chem. Soc., 59, 470, 1937.
11. F. E. Condon, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3544, 1949.
12. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов, Докл. АН СС 108, 95, 1956.
13. И. А. Ромадан, Н. И. Шуйкин, Ю. П. Егоров, Изв. АН СС 648, 1957.
14. И. П. Цукерваник, И. В. Терентьева, Ж. общ. химии, 7, 637, 19 A. E. Tschitschibabin, S. Elgesin, V. Lengold, Bull. S chim. France, 43, 238, 1928.
15. E. Schreiner, J. prakt Chem., 81, 423, 1910.
16. Ю. П. Егоров, В. А. Шляпочников, О. М. Нефедов, Химия и т нология топлив и масел, № 9, 59, 1959.
17. S. H. Hasting, A. T. Watson, R. B. Williams, Analyt. Che 24, 612, 1952.

R. N. J o n e s, Spectrochim. acta, 9, 235, 1957.
Ю. П. Е г о р о в, Ал. А. П е т р о в, Ж. аналит. химии, 11, 483, 1956.
Ю. П. Е г о р о в, Диссертация, МГУ, 1957.
Е..И. П о к р о в с к и й, Ж. физ. химии, 32, 1410, 1958.
G. B. S u t h e r l a n d, J. Chem. Phys., 15, 153, 1947.

INVESTIGATION OF THE RADICAL STRUCTURE OF SUBSTANCES PRODUCED IN THE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS BY ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF BORON TRIFLUORIDE

Yu. P. Egorov, I. A. Romadan, Y. A. Shlyapochnikov and ***N. I. Shuikin*** *(Moscow)*

S u m m a r y

On the basis of an investigation of the infrared absorption spectra in the CH frequen- region it has been shown possible to determine the radical structure of compounds of type Ar — R, where Ar is phenyl, diphenyl and naphthyl and R an alkyl group n C_3 to C_5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ СУЛЬФОКИСЛОТ ЖИРНОГО РЯДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ВЛИЯНИЕ ЭТИХ АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович и Р. В. Иванова

Многие органические соединения адсорбируются на границе межд металлом и раствором электролита. Как было показано еще Гуи [1] адсорбция органических веществ снижает пограничное натяжение на гра нице ртуть/раствор. Величина адсорбции нейтральных органически веществ зависит от величины скачка потенциала между адсорбирующе поверхностью и раствором, и при больших зарядах поверхности проис ходит десорбция органических молекул с поверхности ртути. В этом слу чае на электрокапиллярных кривых, снятых в присутствии добаво органических веществ, наблюдаются более или менее резкие изломы, ко торым на кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциал должны соответствовать пики емкости, связанные с резким изменение емкости двойного слоя в узком интервале потенциалов.

Теория десорбции органических молекул с поверхности электрод при больших зарядах поверхности была изложена в работах А. Н. Фрум кина [2]. Экспериментально десорбционные пики емкости впервые был обнаружены М. А. Проскурниным и А. Н. Фрумкиным [3].

В области потенциалов адсорбции поверхностно-активных вещест имеет место резкое снижение емкости двойного слоя до значений порядк 4—5 $\mu F/см^2$ и ниже, а при больших как положительных, так и отрицатель ных зарядах поверхности кривые дифференциальной емкости сближаютс с кривыми, снятыми в растворе без добавки поверхностно-активных ве ществ.

В настоящее время имеется уже большое число работ по изучени методом дифференциальной емкости строения адсорбционного слоя, а та же кинетики процесса адсорбции органических веществ на поверхност электрода [4—12]. Наиболее подробно этот вопрос был разобран в работа А. Н. Фрумкина и В. И. Мелик-Гайказяна [6]. Изучая частотную зави симость величин дифференциальной емкости в области десорбционных пи ков в растворах, содержащих нормальные спирты предельного ряда В. И. Мелик-Гайказян на основе развитой А. Н. Фрумкиным теории по казал, что замедленной стадией в процессе адсорбции этих спиртов являет ся стадия диффузии молекул спирта к поверхности ртути. В. И. Мелик Гайказян наблюдал образование полимолекулярных слоев на поверхност ртутного электрода в случае растворов *н*-октилового и *н*-гексилово спиртов [7]. Образование полимолекулярных слоев сопровождается ещ более значительным понижением емкости (до 0,9 $\mu F/см^2$), причем миниму углубляется с уменьшением концентрации электролита и, наоборот, ста новится менее выраженным при добавлении в раствор поливалентны катионов.

Большие органические катионы, как, например, $[(C_4H_9)_4N]^+$, веду себя аналогично нейтральным молекулам, хотя десорбция катионо с отрицательно заряженной поверхности происходит при более отри цательных потенциалах, чем десорбция нейтральных молекул [13].

Пики наблюдаются на кривой зависимости дифференциальной емкости потенциала в присутствии органических веществ и в случае твердых ектродов. Однако, согласно данным В. Л. Хейфеца и Б. С. Красико- [8], десорбция органических веществ с твердой поверхности является столь полной, как в случае ртути, так как часть адсорбированных лекул остается на поверхности.

Экспериментальная часть

Методика. В настоящей работе методом измерения зависимости фференциальной емкости от потенциала изучалась адсорбция на ртут- м электроде анионов сульфокислот жирного ряда с числом углеродных омов, равным 6, 9, 12, 14, 16 и 18 *. Другие соли, использовавшиеся работе, были дважды перекристаллизованы из бидистиллата и прока- ны.

Измерение дифференциальной емкости проводилось на установке, инципиальная схема которой существенно не отличалась от схем, опи- нных в работах [5, 6]. Исследуемым электродом служила висячая утная капля, окруженная для равномерной поляризации платиновым линдром. По данным зависимости дифференциальной емкости от вре- ни нами было показано, что время образования адсорбционного слоя статочно мало при небольшой длине углеродной цепи. Таким образом мерения емкости производились нами через 30 сек. после образования вой ртутной поверхности. В случае добавок $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ емкость пе- стает изменяться спустя 60 сек., а в случае $C_{18}H_{37}OSO_3Na$ спустя) сек. после образования новой ртутной капли. Приведенные в работе ачения дифференциальной емкости в присутствии этих сульфосолей ли измерены соответственно через $1^1/_2$ и 5 мин. после образования чистой верхности ртути.

Электродом сравнения в наших измерениях служил нормальный ка- мельный электрод; все значения потенциалов приведены в работе ольтах против н. к. э. Опыты проводились при 25° ± 0,1°. Одна серия ытов для повышения растворимости солей сульфокислот проводилась и 30° ± 0,1°.

Результаты измерений дифференциальной кости**. На рис. 1 приведены кривые дифференциальной емкости, иеренные в чистом 0,01 N сульфате натрия (пунктирная кривая), а так- с миллинормальными добавками гексилсульфокислого, нонилсульфо- слого и додецилсульфокислого натрия. Как видно из рисунка, при оложительном заряде ртутного электрода уже в случае гексилсульфата трия наблюдается заметная адсорбция аниона $C_6H_{13}OSO_3^-$, приводящая исчезновению минимума, связанного с диффузностью двойного слоя лизи точки нулевого заряда, а также к снижению дифференциальной кости при $\varphi = -0{,}2$ от 39,2 $\mu F/см^2$ в случае 0,01 N раствора Na_2SO_4 20,2 $\mu F/см^2$ в случае добавки к этому раствору 10^{-3} N $C_6H_{13}OSO_3Na$. и более положительных потенциалах кривая емкости круто поднимает- вверх, что указывает на анионный характер адсорбции частицы $H_{13}OSO_3^-$. При $\varphi = -0{,}45$ на кривой дифференциальной емкости в при- ствии гексилсульфата натрия имеет место максимум, связанный, оче- дно, с десорбцией аниона $C_6H_{13}OSO_3^-$ при переходе к отрицательным рядам поверхности ртути. Аналогичные максимумы десорбции на кри-

---

* Натриевые соли указанных сульфокислот были любезно предоставлены в наше споряжение директором Института органической химии при Берлинской Академии к профессором Берчем (H. Bertsch).

** После сдачи в печать настоящей статьи в Журнале Химического общества Япо- были опубликованы работы Еда (K. Eda, J. Chem. Soc., Japan, 80, 343, 347, 349, 1959), в которых приведены данные по дифференциальной емкости в растворах, ржащих натрийалкилсульфаты состава $C_8H_{17}OSO_3Na$; $C_{10}H_{21}OSO_3Na$; $C_{12}H_{25}OSO_3$- и $C_{14}H_{29}OSO_3Na$.

вых дифференциальной емкости вблизи точки нулевого заряда наблюд ли Миллер и Грэм [9] в случае анионов поликислоты, структурной ед ницей для которой служила молекула NHCH(CH_2CH_2COOH)CO, т. с относительно малым числом углеродных атомов (равным 5) на едини отрицательного заряда. В случае добавки нонилсульфата натрия (кривая адсорбция аниона $C_9H_{19}OSO_3^-$ наблюдается в более широком интерва потенциалов. Так, максимум емкости, связанный с десорбцией анио нонилсульфокислоты с поверхности ртути, находится при $\varphi = -0,8$

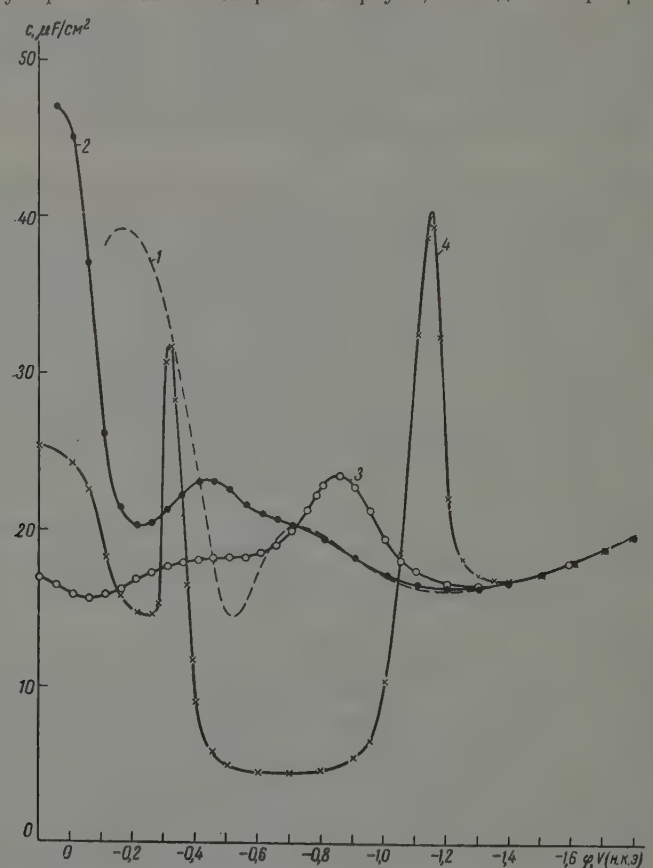


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в растворах при 400 *гц* и 25°: *1*—0,01 *N* Na_2SO_4, *2*—0,01 *N* Na_2SO_4 + 10^{-3} *N* $C_6H_{13}OSO_3Na$; *3* — 0,01 *N* Na_2SO_4 + 10^{-3} *N* $C_9H_{19}OSO_3Na$; *4* — 0,01 *N* Na_2SO_4 + + 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

Характерно также уменьшение емкости при адсорбции аниона $C_9H_{19}OS$ до величины 15,5 μF/*см*², что связано с увеличением числа углеродн атомов в адсорбирующемся анионе. При переходе к 10^{-3} *N* добав $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ характер адсорбции аниона сульфокислоты на поверхнос ртути резко меняется. Как видно из рис. 1 (кривая *4*), в этом случае кривой дифференциальной емкости имеются два отчетливо выраженн пика, из которых катодный пик при $\varphi = -1,14$ несомненно является п ком десорбции поверхностно-активного аниона, так как при более отр цательных потенциалах кривая емкости сливается с кривой, снят в чистом 0,01 *N* растворе сульфата натрия. Что касается анодного пи

кривой дифференциальной емкости при $\varphi = -0{,}31$, то его нельзя свяь с процессом адсорбции аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$, поскольку при более ложительных потенциалах кривая емкости лежит гораздо ниже кривой, той в растворе 0,01 N Na_2SO_4 без добавки поверхностно-активного иона. Это обстоятельство указывает на наличие адсорбции аниона доилсульфокислоты уже при $\varphi = 0{,}1$, что вполне естественно при учете ицательного заряда адсорбирующейся частицы. Таким образом, наблюмый на кривой дифференциальной емкости пик при $\varphi = -0{,}31$ связан зменением характера адсорбции аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ на поверхности тного электрода.

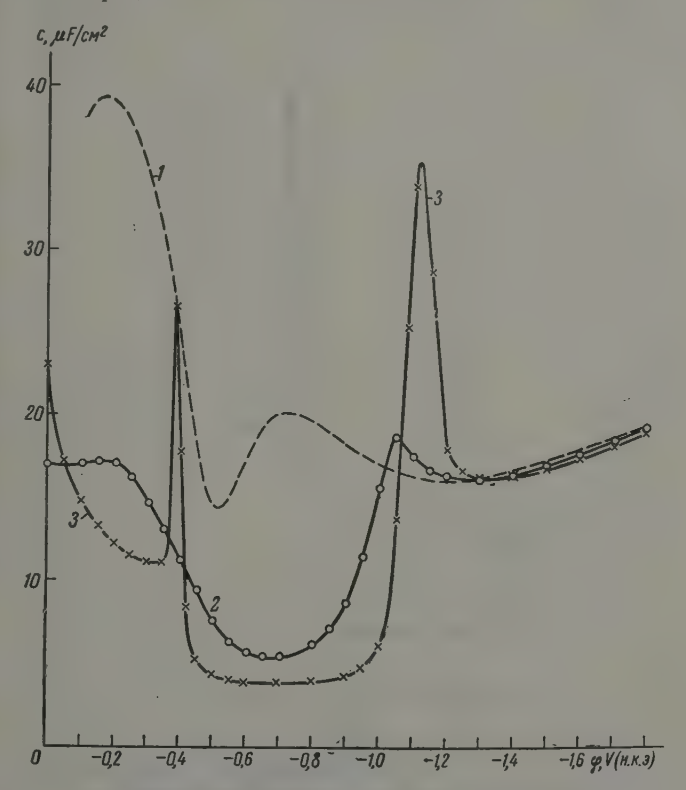


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в растворах при 400 *гц* и 25°: *1* — 0,01 N Na_2SO_4; *2* — 0,01 N $Na_2SO_4 + 10^{-4}$ N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *3* — 0,01 N $Na_2SO_4 + 10^{-4}$ N $C_{14}H_{29}OSO_3Na$

Как видно из рис. 2 (кривая *2*), изменение характера адсорбции аниона $H_{25}OSO_3^-$ при переходе к более отрицательным зарядам поверхности и более низкой концентрации сульфосоли не сопровождается пиком кости, а имеет место плавное изменение дифференциальной емкости 17,1 до 5,3 μF/*см*² в интервале потенциалов от —0,2 до —0,65. На рис. 2 иведена также кривая дифференциальной емкости, измеренная в 0,01 N створе Na_2SO_4 с добавкой тетрадецилсульфата натрия в концентрации $^{-4}$ N (кривая *3*). Увеличение числа углеродных атомов в анионе сульфослоты приводит к заметному увеличению адсорбируемости аниона $H_{29}OSO_3^-$ по сравнению с анионом $C_{12}H_{25}OSO_3^-$. Таким образом кривая фференциальной емкости, снятая в растворе 0,01 N Na_2SO_4 + 10^{-4} N $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ (рис. 2), во многом аналогична кривой емкости растворе 0,01 N $Na_2SO_4 + 10^{-3}$ N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (рис. 1). Изменение

характера адсорбции аниона $C_{14}H_{29}OSO_3^-$ также сопровождается яр
выраженным пиком емкости при $\varphi = -0{,}38$.

Аналогичного вида кривые дифференциальной емкости были получе
нами также в случае насыщенных растворов гексадецилсульфата и ок
децилсульфата натрия. Измерения проводились на фоне 0,01 N сернокис
го натрия. Полученные результаты приведены на рис. 3. Уменьше
интервала потенциалов, в котором наблюдается адсорбция анионов су
фокислоты, сопровождаемая резким снижением емкости, при перех

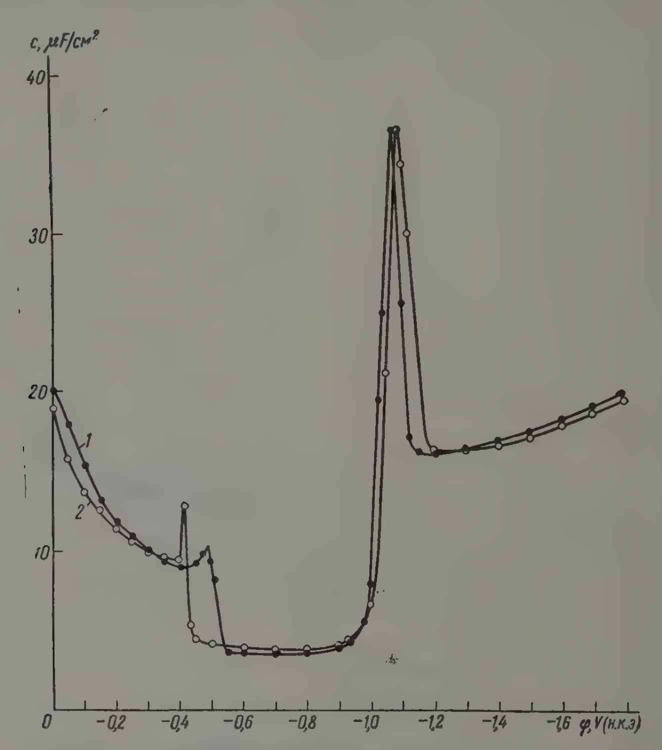


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в растворах при 400 *гц* и 25°: *1* — 0,01 N Na_2SO_4 + насыщ. $C_{18}H_{37}OSO_3Na$; *2* — 0,01 N Na_2SO_4 + насыщ. $C_{16}H_{33}OSO_3Na$;

от аниона $C_{14}H_{29}OSO_3^-$ к аниону $C_{18}H_{37}OSO_3^-$, по-видимому, связано с
ким уменьшением растворимости алкилсульфатов при увеличении дл
углеродной цепи. В то же время значения минимальной емкости ум
шаются при переходе к сульфосолям с большей углеродной цепью и в
чае октадецилсульфата натрия достигают значения 3,5 μF/*см*² (рис.

На рис. 4 приведены кривые дифференциальной емкости, сня
в миллинормальных растворах додецилсульфокислого натрия при
центрациях Na_2SO_4, равных 0,1; 0,25 и 1 N. Как видно из рисунка,
в 0,1 N сульфате натрия катодный пик десорбции аниона $C_{12}H_{25}O$
заметно расширяется (ср. с рис. 1) и на нем отчетливо виден пере
при $\varphi = -1{,}08$. В более концентрированных растворах фона катод
пик емкости полностью распадается на два пика, из которых пра
с увеличением концентрации фона растет и сдвигается в отрицатель
сторону, а левый снижается и сдвигается в сторону положительных

циалов. В 1 N растворе Na_2SO_4 разница между потенциалами пиков тигает величины 290 mV. Наоборот, в случае 0,01 N раствора Na_2SO_4, это видно из рис. 1, пики емкости сливаются в один пик, имеющий, видно, сложную природу. Как видно из рис. 4, увеличение концентра- фона приводит также к заметному снижению анодного пика и к сдвигу в сторону отрицательных потенциалов. Таким образом при увеличе-

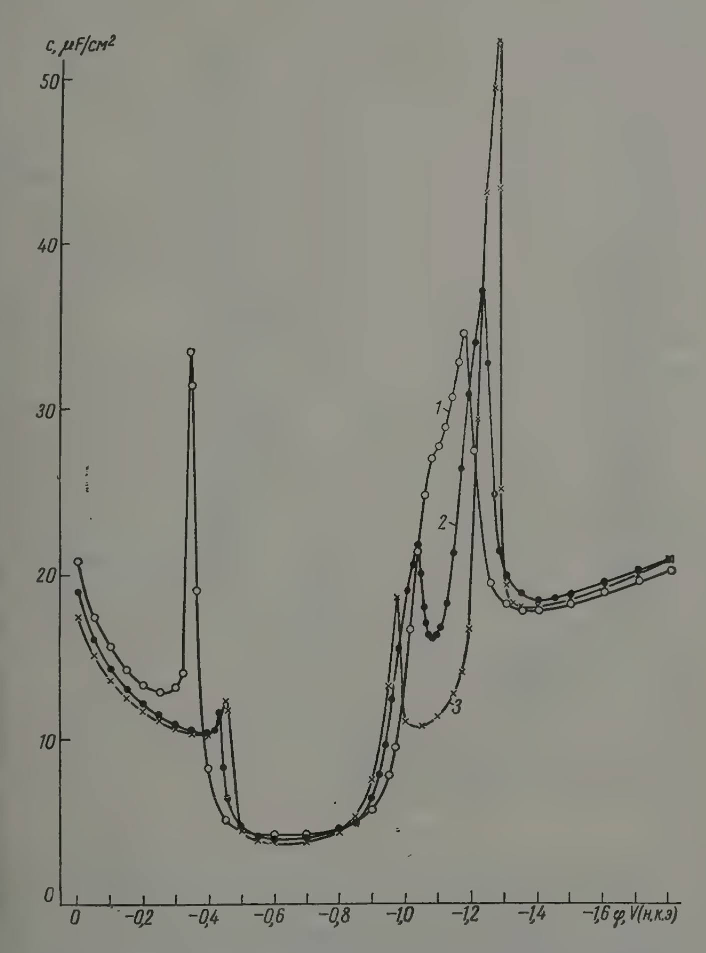


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости в растворах при 400 *гц* и 25°: *1*—0,1 N $Na_2SO_4 + 10^{-3}$ N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *2*—0,25 N $Na_2SO_4 +$ $+ 10^{-3}$ N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *3* —1N $Na_2SO_4 + 10^{-3}$ N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

концентрации фона увеличивается общий интервал потенциалов, тором наблюдается адсорбция на ртути аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$, и умень- ся интервал потенциалов, где адсорбция этого аниона вызывает умень- е емкости двойного электрического слоя до величин порядка 4 μF/*см*². ходимо также отметить понижение минимальной емкости при одной же концентрации сульфосоли (10^{-3} N) с ростом концентрации фона. при переходе от 0,01 к 1 N раствору Na_2SO_4 минимальная емкость ьшается от 4,4 до 3,6 μF/*см*².

Нами были также измерены величины дифференциальной емкс в 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ на фоне 0,5 *N* LiCl, NaCl и CsCl *. Получен данные приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что радиус катиона ф очень сильно сказывается на форме кривых дифференциальной емкс в присутствии иона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$. Общий характер изменения кривых ем

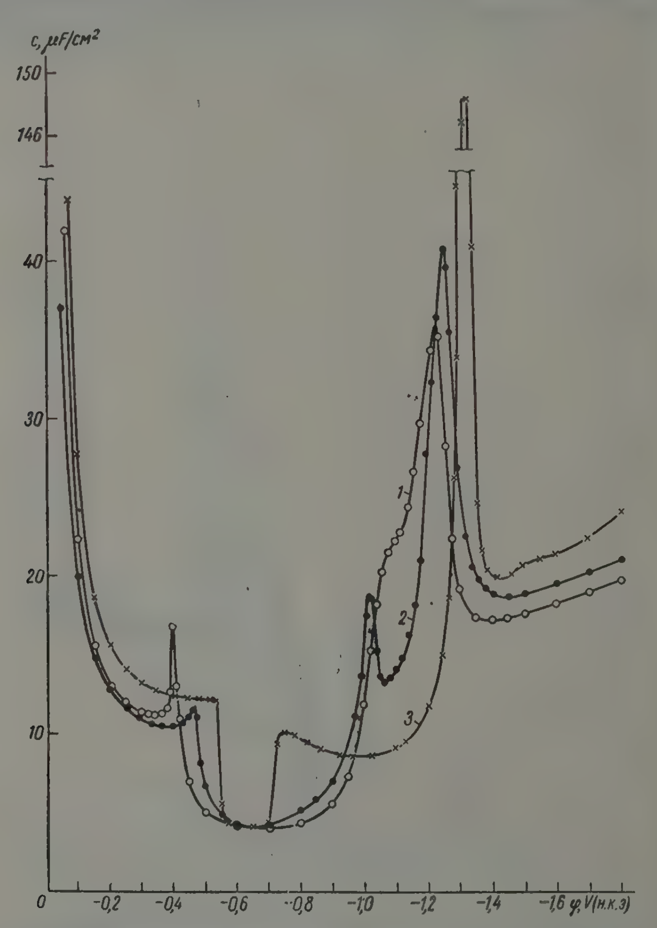


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости в растворах при 400*гц* и 30°: *1*—0,5 *N* LiCl+10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *2*—0,5 *N* NaCl+10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *3* — 0,5 *N* CsCl + 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$]

сти двойного слоя при переходе от LiCl к CsCl аналогичен случаю увел ния концентрации фона. Действительно, с увеличением радиуса кати фона катодный пик десорбции распадается на два пика, из которых вый растет, достигая в случае 0,5 *N* CsCl величины 148 μF/*см*², и сдвига в сторону отрицательных потенциалов. Таким образом общий интер

* Интересно отметить, что калиевая соль додецилсульфокислоты растворим воде в значительно меньших количествах, чем соответствующие соли лития, нат рубидия и цезия. В связи с этим мы не смогли снять кривую дифференциальной емк для 10^{-3} *N* раствора $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ на фоне 0,5 *N* KCl.

енциалов адсорбции аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ расширяется при переходе Li^+ к Cs^+, а инте, вал потенциалов, где адсорбция анионов сульфокисло- сопровождается минимальной емкостью, резко уменьшается.

Обсуждение результатов

Интересным результатом проведенных измерений являются обнару- нные нами на кривых дифференциальной емкости в определенных овиях пики, не связанные с десорбцией анионов сульфокислот с по- хности ртути. Особенно отчетливо такой пик наблюдается на кривой кости в растворе 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ + 10^{-2} *N* Na_2SO_4 при потенциале = −0,31 (рис. 1). Изменение характера адсорбции анионов сульфокис- ы, сопровождаемое пиком емкости (для аниона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ при пере- е через $\varphi = -0{,}31$), может быть связано либо с полимолекулярной орбцией этих анионов, либо с переориентацией адсорбированных ча- ц в двойном электрическом слое, либо, наконец, с образованием на ерхности ртути мицеллярной пленки, аналогичной пленкам, возни- ющим на поверхности растворов мыл [14].

Образование мицелл на поверхности водных растворов натриевых со- й сульфокислот жирного ряда установлено экспериментально и описа- в литературе [15]. В работе [15] образование мицелл наблюдалось на аниц водных растворов натрийалкилсульфатов с *н*-гептаном. Однако, к указывается в работе, согласно неопубликованным данным одного авторов [15], аналогичные результаты были получены на границе дных растворов с воздухом. Критическая концентрация c_k, начиная оторой имеет место мицеллообразование, для случая чистого раствора $H_{25}OSO_3Na$, определенная различными методами при 25°, равна $8{,}1 \cdot$ $)^{-3}$ *N* [16]. Однако в присутствии индифферентного электролита, бла- даря эффекту высаливания, величина c_k заметно уменьшается. Так, гласно данным Бетса и Петика [17] c_k для $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ в присутствии *N* NaCl составляет при 22° $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ *N*. Наконец, по данным ряда иссле- вателей [18], ассоциация ионов или мицеллообразование может иметь сто также при концентрациях поверхностно-активного вещества, мень- х c_k. Все эти данные делают весьма вероятным предположение об разовании в определенных условиях мицеллярной пленки на границе утного электрода с водными растворами натрийалкилсульфатов. Данные значительному влиянию радиуса катиона фона (рис. 5) на адсорбцию ионов сульфокислоты, по-видимому, подтверждают это предположение, сколько, согласно литературным данным, мыла, содержащие одни и же анионы жирных кислот, но разные катионы, могут существенно раз- чаться по своим свойствам [14].

Другой причиной пиков емкости, не связанных с полной десорбцией верхностно-активных анионов с поверхности ртути, может быть поли- лекулярная адсорбция анионов сульфокислоты. К этому предполо- нию приводят данные, полученные в растворах 10^{-3} *N* додецилсульфата трия при больших концентрациях индифферентного электролита 5 и 1 *N*). В этом случае на кривых дифференциальной емкости (рис. 4) имеется область минимальных значений емкости, ограниченная с обеих рон пиками, ни один из которых не может быть связан с полной де- рбцией поверхностно-активного вещества с поверхности электрода. олне вероятно, что эти пики емкости связаны с десорбцией полислоев и увеличении заряда поверхности, а правый катодный пик связан десорбцией оставшегося на поверхности монослоя. При уменьшении нцентрации фона заряд поверхности уменьшается, и область полислой- й адсорбции расширяется. Таким образом происходит сближение двух тодных пиков, которые в растворе 0,01 *N* Na_2SO_4+ 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, конец, сливаются в один пик полной десорбции. Однако величины ми- мальной емкости в наших измерениях (порядка 4 $\mu F/см^2$) очень близки

к значениям емкости, полученным В. И. Мелик-Гайказяном в слу мономолекулярной адсорбции *н*-гексилового и *н*-октилового спир в то же время в случае полимолекулярных слоев, образованных эт спиртами, емкость снижалась до значений от 2 до 0,9 μF/*см*² [7]. Кр того, наблюдаемая нами зависимость величины минимальной емкости концентрации фона, а именно, уменьшение емкости с ростом концент

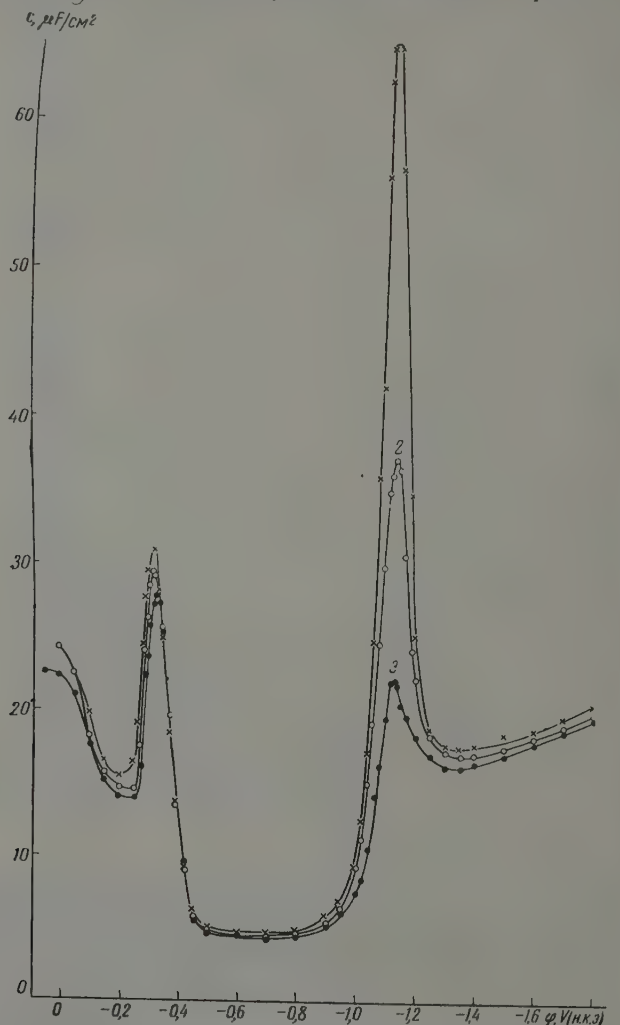


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости в растворе 0,01 *N* $Na_2SO_4 + 10^{-3}$ *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ при 25° и частотах: *1* — 20 *гц*; *2* — 400 *гц*, *3* — 10 000 *гц*

ции фона, также противоречит предположению об образовании полислое поскольку в случае полислойной адсорбции алифатических спиртов [7 как уже указывалось выше, наблюдается обратная зависимость минимал ной емкости от концентрации фона.

С целью выяснения природы пиков на кривых дифференциальн емкости в присутствии анионов сульфокислот нами были измерены вел

ны емкости в растворе 0,01 N Na_2SO_4 + 10^{-3} N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ при сле-
ющих частотах переменного тока: 20, 100, 400, 1000, 5000 и 10 000 *гц*.
нные, полученные при частотах 20, 400 и 10 000 *гц*, приведены на рис. 6.
к видно из рисунка, частотная зависимость катодного пика десорбции
иона $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ во много раз больше, чем зависимость от частоты
одного пика. Действительно, при
реходе от частоты в 20 *гц* к частоте
0 000 *гц* емкость в катодном пике
нжается от величины 64,7 μF/*см*²
значения 21,9 μF/*см*², в то время
к изменение анодного пика состав-
ет всего 3,1 μF/*см*²(от 30,8 до 27,7
/*см*²). Такое значительное различие
зависимости пиков емкости от час-
ты переменного тока говорит о том,
о пики на кривой дифференциаль-
й емкости в растворе 0,01 N Na_2·
O_4+$10^{-3}$$N$ $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ связаны с
зличными процессами, протекаю-
ими на поверхности ртутного элек-
ода.

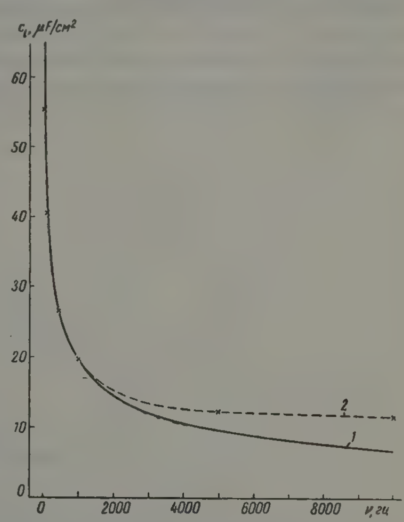


Рис. 7. Кривая зависимости дополнительной емкости от частоты для катодного пика в растворе 0,01 N Na_2SO_4 + + 10^{-3} N $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *1* — рассчитана по теории замедленной диффузии; *2* — экспериментальные данные

Как было показано в работах
Н. Фрумкина и В. И. Мелик-Гайка-
на [6], экспериментальные значе-
я дополнительной емкости C_i в пи-
х в зависимости от частоты перемен-
го тока хорошо укладываются на
оретическую кривую, рассчитан-
ю в предположении, что замед-
нной стадией в процессе адсорб-
и органического вещества на по-
рхности ртути является стадия
ффузии. В настоящей работе нами были проведены аналогичные рас-
ты. Согласно теории [6], величина дополнительной емкости C_i может
ть вычислена по уравнению:

$$C_i = C_0 \frac{a\sqrt{\nu}+2}{(a\sqrt{\nu}+1)^2+1}, \tag{1}$$

C_0 — дополнительная емкость при нулевой частоте ($\nu = 0$), а

$$a = 2\cdot\sqrt{\frac{\pi}{D}}\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi;$$

— коэффициент диффузии.

Если замедленной стадией в процессе адсорбции поверхностно-актив-
го вещества является диффузия, то величины $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$, а следовательно,
a не должны зависеть от частоты переменного тока ν. Значение C_0 опре-
лялось нами экстраполяцией экспериментальных данных на нуле-
ю частоту, а величина a определялась из уравнения (1) для невысоких
стот, где величины C_i достаточно велики, и ошибки в их определении
нимальны.

На рис. 7 сплошной кривой показаны результаты расчета зависимости
полнительной емкости C_i от частоты по уравнению (1) для катодного
ка десорбции в растворе 0,01 N Na_2SO_4 + 10^{-3} $NC_{12}H_{25}OSO_3Na$, а также
спериментально найденные значения C_i. Как видно из рисунка, при ча-
отах до 1000 *гц* экспериментальные точки хорошо укладываются на тео-
тически рассчитанную кривую; однако при более высоких частотах
блюдаемая на опыте частотная зависимость заметно меньше той, которую
ебует теория. В случае анодного пика опытная частотная зависимость

емкости не может быть объяснена ни медленностью стадии диффузии, медленностью адсорбционного процесса. Этот результат говорит о то что анодный пик на кривых дифференциальной емкости в случае адсор ции анионов сульфокислот вызван не полислойной адсорбцией и связа ной с ней диффузией анионов сульфокислоты к поверхности ртути, а к ким-то другим более быстрым процессом, протекающим на ртутном эле троде.

Таким процессом может быть переориентация адсорбированных ани нов $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ в двойном электрическом слое, возможно, с образовани

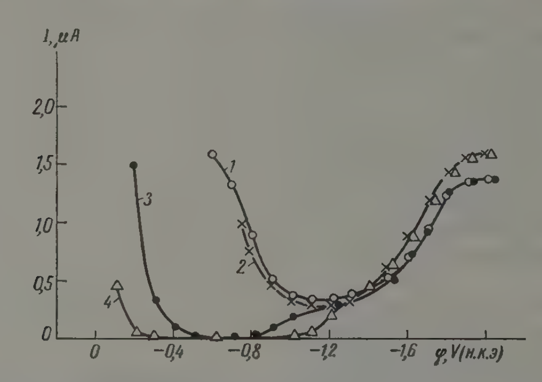


Рис. 8. Поляризационные кривые в растворах: *1* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$; *2* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + 10^{-3} *N* Na_2SO_4; *3* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + 10^{-4} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *4* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + + 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

мицеллярной пленки, при условии, что этот процесс происходит в узк интервале потенциалов. В этом случае области минимальной емкости б дет соответствовать адсорбция аниона сульфокислоты, при которой угл родная цепь направлена в сторону поверхности ртути. Уменьшение эт области при увеличении концентрации фона (рис. 4), а также при перехо от LiCl к CsCl (рис. 5), легко может быть объяснено выжиманием орган ческой цепи из двойного слоя, которое будет тем больше, чем выше зар поверхности ртутного электрода. С другой стороны, отклонение экспер ментальных данных от рассчитанной кривой при частотах выше 1000 говорит о более сложной природе катодного пика десорбции анио $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ по сравнению с аналогичными десорбционными пиками емк сти в случае алифатических спиртов [6]. Этот вывод подтверждает раздвоением катодного пика при увеличении концентрации индифф рентного электролита (рис. 4).

Если отказаться от представления о полислойной адсорбции, то лев катодный пик на кривых дифференциальной емкости в этом случае мож быть объяснен разрушением поверхностной мицеллярной пленки, вероя ность образования которой при высоких концентрациях фона достаточ велика. В заключение обсуждения экспериментальных результатов сл дует отметить, что хотя наиболее вероятной причиной изменения хара тера адсорбции анионов алкилсульфокислот на поверхности ртутно электрода является образование в определенных условиях мицеллярн пленки, тем не менее сложный механизм адсорбции этих анионов требу дальнейшего исследования.

Влияние добавок натрийалкилсульфатов н электровосстановление анионов. Как известно, адсор ция органических соединений может оказывать большое влияние на т чение электрохимических процессов. В настоящей работе методом сняти

лярографических кривых нами было исследовано влияние натриевых лей указанных выше сульфокислот жирного ряда на кинетику восстановления аниона персульфата на ртутном капельном электроде. Все следованные соли тормозят реакцию восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$. рис. 8 и 9 представлены поляризационные кривые восстановления рсульфата калия в чистых растворах, а также в растворах с добавками децилсульфокислого натрия. Как видно из рисунков, при увеличении рицательной поляризации торможение реакции снимается, и кривые добавками сульфосоли сливаются с соответствующими кривыми для

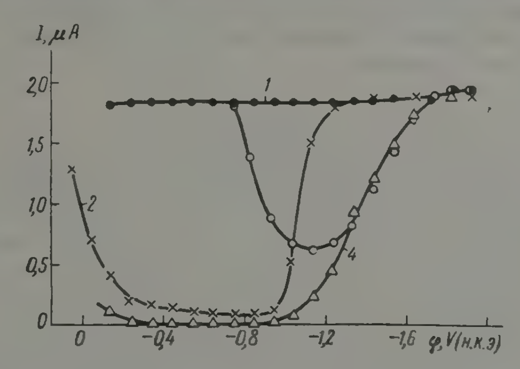


Рис. 9. Поляризационные кривые в растворах: *1*—10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + 1 *N* Na_2SO_4; *2* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + 1 *N* Na_2SO_4 + 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; *3* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$ + +0,01 *N* Na_2SO_4; *4* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$+0,01 *N* Na_2SO_4+ + 10^{-3} *N* $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

стых растворов. Потенциал, при котором прекращается действие добав на реакцию электровосстановления аниона персульфата, в общем слу- е соответствует потенциалу десорбции, определенному из кривых диф- ренциальной емкости. Однако следует отметить,что полного совпадения тенциалов десорбции, определенных по кривым емкости, с потенциалами екращения действия органических добавок на электровосстановление иона $S_2O_8^{2-}$ ожидать нельзя, так как в последнем случае время образования адсорбционного слоя значительно меньше (5—6 сек. вместо 30 сек.). лее тонкие изменения в строении двойного слоя в присутствии добавок льфосолей, на которые указывают наблюдаемые нами пики емкости, язанные с изменением характера адсорбции анионов сульфокислот на верхности ртути, не сказываются на кинетике электровосстановления иона персульфата. Эффективность действия добавок сульфосолей растет увеличением их концентрации (рис. 8 и 9), а также с увеличением длины леродной цепи.

Торможение реакции при введении в раствор натрийалкилсульфатов блюдается и в случае электровосстановления аниона $PtCl_4^{2-}$. В заключе- е считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. румкину за постоянное руководство и исключительное внимание к ра- те.

Выражаем благодарность директору Института органической химии и Берлинской Академии наук проф. Берчу за любезное предоставление м использованных в работе натрийалкисульфатов высокой степени стоты.

Выводы

1. Изучена адсорбция на ртутном электроде анионов сульфокислот рного ряда с числом углеродных атомов, равным 6, 9, 12, 14, 16 и 18. казано, что при отрицательных потенциалах анионы сульфокислот де-

сорбируются с поверхности ртути. Потенциалы десорбции определяют по пикам на кривых дифференциальной емкости.

2. В определенных условиях на кривых дифференциальной емкос в растворах сульфосолей наблюдаются пики емкости, связанные не с д сорбцией поверхностно-активных анионов, а с изменением характера адсорбции на поверхности ртутного электрода. Высказаны предполож ния о возможных механизмах перестройки двойного электрического сл при изменении характера адсорбции анионов сульфокислот.

3. Все изученные анионы сульфокислот тормозят реакцию электр восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ во всей области потенциалов их адсорбци Более тонкие изменения в строении двойного слоя в присутствии анион сульфокислот не сказываются на кинетике электровосстановления анио персульфата.

Поступила
2.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gouy, Ann. chim. phys. [8], 8, 291, 1906; [8], 9, 75, 1906.
2. А. Н. Фрумкин, Тр. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 4, 56, 19 вып. 5, 3, 1926.
3. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Far. Soc., 31, 110, 1935
4. А. Ксенофонтов, М. Проскурнин, А. Городецкая, Ж. ф химии, 12, 408, 1938.
5. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
6. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян, Докл. АН СССР, 77, 8 1951; В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 560, 1952.
7. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 1184, 1952.
8 В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева и И. В. Гусе Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим., 1956, № 22, 128; 1957, № 4, 127; 1957, № 4, 1
9. I. R. Miller, D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3577, 1956; 3006, 1957.
10. R. S. Hansen, R. E. Minturn, D. A. Hickson, J. Phys. Chem., 1185, 1956.
11. W. Lorenz, F. Möckel, Naturwissenschaften, 43, 197, 1956.
12. W. Lorenz, F. Möckel, Z. Elektrochem., 60, 507, 1956.
13. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Тр. Совещ. по во влияния пов.-акт. веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр.
14. Г. В. Виноградов, Успехи химии, 20, 533, 1951.
15. W. Kling u. H. Lange. The Second Intern, Congress. of surface activity, L don, 1957, стр. 262.
16. R. J. Williams, J. N. Phillips a. K. J. Mysels, Trans. Faraday S 51, 728, 1955.
17. J. J. Betts a. B. A. Pethica, The Second Intern. Congress of surface a vity. London, 1957, p. 393.
18. G. Nilsson, ibid p. 341; Дж. Диксон, С. Джедсон, Д. Салл Мономолекулярные слои, ИИЛ, М., 1956, стр. 82.

A STUDY OF THE ADSORPTION OF ALIPHATIC SULFONATE ANIONS OF THE MERCURY ELECTRODE AND THE EFFECT OF THE ANIONS ON T KINETICS OF THE ELECTRODE PROCESSES

B. V. Damaskin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich and *R. V. Ivanova (Mosco*

Summary

The adsorption of alkylsulfonate anions on the mercury electrode has been stud by the differential capacity method. It has been shown that the anions desorb from mercury surface at negative potentials, the process being accompanied by characteri peaks on the differential capacity curves. Under certain conditions capacity peaks may observed in sodium alkylsulfonates, not associated with desorption of the surface ac anions, but with change in the character of their adsorption on the mercury surface. sumptions have been advanced as to the possible mechanisms of change of the do layer with change in the character of the sulfonate ion adsorption, of which the most f ible is the formation of a micellar film on the mercury surface. All alkylsulfonate an retard the electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ and $PtCl_4^{2-}$ anions over the entire range of tentials of their adsorption.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОДОБИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ

А. Г. Усманов и А. Н. Бережной

Диффузионный и термодиффузионный перенос массы часто является новным содержанием процесса (испарение жидкости, смешение и разление газов). В случае химических процессов, протекающих в промеуточной или диффузионной областях, кинетика диффузионного перено массы частично или полностью определяет скорость процесса. Изучеιе термической диффузии в газах является одним из путей исследования л взаимодействия между молекулами. В технике эффект термической иффузии используется для разделения газовых смесей. Поэтому изучеию диффузионного и термодиффузионного переноса массы посвящено льшое число экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящей работе эти вопросы рассматриваются с точки зрения пообия молекулярных процессов.

П о д о б и е п р о ц е с с о в м о л е к у л я р н о г о п е р е н о с а. словия подобия процессов макроскопического переноса изучены в такой епени, что методы подобия прочно вошли в практику повседневных иследований. В отношении процессов молекулярного переноса этого скать нельзя. Дело в том, что уравнения Фурье, Ньютона и Фика, которыми ы пользуемся для расчетов, не могут быть положены в основу анализа ловий подобия молекулярного переноса. Это объясняется тем, что коэффициенты переноса не являются постоянными величинами. Они зависят температуры и давления, причем вид этой функциональной зависимости общем случае неизвестен. Поэтому обычный путь анализа условий подоя, заключающийся в выяснении предпосылок инвариантности уравнений, описывающих процесс, в данном случае оказывается неприменимым. казанное обстоятельство послужило причиной, заставившей искать друе пути анализа условий подобия молекулярных процессов. Такая пытка была сделана А. Г. Усмановым [1]. В настоящем разделе дается раткое изложение этой работы.

Процессы переноса относятся к категории необратимых. Для того обы описать состояние системы, в которой протекают эти процессы, рабьем ее на ряд элементарных макроскопических подсистем. Когда граенты параметров не слишком велики, состояние каждой такой подсистеы в любой момент времени можно характеризовать определенными знаниями параметров состояния. Воспользуемся для описания состояния ной из таких подсистем понятием о фазовом пространстве, которое хактеризуется некоторым распределением плотности вероятности, являюейся функцией координат и импульсов молекул

$$\rho = \rho(q_i, p_i), \qquad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{1}$$

В дальнейшем для упрощения записи индекс i будем опускать.

Среднее значение любой функции координат и импульсов молекул дсистемы определяется уравнением

$$f\overline{(q, p)} = \int f(q, p)\,\rho(q, p)\,dq\,dp, \tag{2}$$

где $f(q, p)$ — значение некоторой функции координат и импульсов мол кул подсистемы, соответствующей определенному микросостояни $\overline{f(q, p)}$ — значение этой же функции, усредненной по всем возможны микросостояниям подсистемы.

Рассмотрим две геометрически подобные подсистемы, содержащ одинаковое число молекул с равным числом степеней свободы. После ние условия необходимы для того, чтобы соответствующие фазовые пр странства имели одинаковое число измерений. Условимся называ состояния подсистем подобными в том случае, если

$$\frac{f'(q, p)}{f''(q, p)} = C_f, \quad \frac{\overline{f'(q, p)}}{\overline{f''(q, p)}} = C_f. \qquad (3$$

Наличие подобия предполагает также, что

$$\frac{\rho'(q, p)}{\rho''(q, p)} = C_\rho, \quad \frac{\overline{\rho'(q, p)}}{\overline{\rho''(q, p)}} = C_\rho, \qquad (4$$

так как плотность распределения вероятностей является функцией к ординат и импульсов молекул и поэтому может рассматриваться ка некоторый частный вид произвольной функции $f(q, p)$.

Имея в виду уравнение (2), условие (3) для усредненных значени функций $f(q, p)$ можно записать так:

$$\frac{\overline{f'(q, p)}}{\overline{f''(q, p)}} = \frac{\int f'(q, p)\,\rho'(q, p)\,dq'\,dp'}{\int f''(q, p)\,\rho''(q, p)\,dq''\,dp''} = C_f. \qquad ($$

В последнем уравнении, на основании (3) и (4), функции перв подсистемы можно заменить через аналогичные функции второй по системы. Тогда, имея в виду равенства элементов фазовых объем этих подсистем, получим

$$\frac{\overline{f'(q, p)}}{\overline{f''(q, p)}} = C_f\,C_\rho \frac{\int f''(q, p)\,\rho''(q, p)\,dq''\,dp''}{\int f''(q, p)\,\rho''(q, p)\,dq''\,dp''} = C_f, \qquad ($$

откуда следует, что константа подобия для функций распределения плотн сти вероятности может иметь единственное значение $C_\rho = 1$, что равнозна но требованию $\rho(q, p) = \mathrm{idem}$ или в связи с уравнением (3) $\overline{\rho(q, p)} = \mathrm{ide}$

Полученное условие подобия является необходимым, но недостато ным. Оно не включает каких-либо требований к условиям однозначност которые, по нашему мнению, должны учитывать свойства молекул и мог быть установлены в результате обобщения опытных данных.

Когда рассматриваемая подсистема изменяется, то фазовая точка п ремещается, описывая какую-то траекторию. Если подсистема составл ет часть системы, находящейся в равновесии, траектория фазовой точ лежит в тонком слое вблизи поверхности постоянной энергии. Если по система составляет часть неравновесной системы, тогда фазовая траект рия не остается в пределах этого слоя. Поскольку движение фазовой точ происходит в некотором изменяющемся поле плотностей распределен вероятностей и поскольку плотность вероятности является величино определяющей подобие молекулярных процессов, естественно, что отн сительная скорость перемещения фазовой точки определяется изменение $\bar{\rho}$. Будем предполагать, что эта зависимость имеет вид

$$U_{\text{отн}} = \varphi(\mathrm{grad}\,\bar{\rho}). \qquad ($$

Средняя относительная скорость движения фазовой точки или, ч равнозначно, средняя относительная скорость молекулярного процес

дет

$$\overline{U}_{\text{отн}} = \Phi\left(\frac{\Delta\bar{\rho}}{l}\right) = \Phi\left[\frac{\bar{\rho}_1}{l}\left(\frac{\bar{\rho}_2}{\bar{\rho}_1} - 1\right)\right]. \tag{8}$$

В уравнениях (7) и (8) $\bar{\rho}$ — значение плотности распределения вероятностей, соответствующее энергии подсистемы, усредненной по каноническому ансамблю; $\overline{U}_{\text{отн}} = \overline{U}_{\bar{\rho}_2 - \bar{\rho}_1} / \overline{U}_{\Delta\bar{\rho}}$ — отношение средних скоростей движения фазовой точки на участках фазовой траектории, соответствующих данному изменению плотности распределения вероятностей $\bar{\rho}_2 - \bar{\rho}_1$ масштабному изменению $\Delta\rho$, отсчитанному от $\bar{\rho}_1$; l — относительный линейный размер, который в дальнейшем при рассмотрении стационарных процессов переноса принят равным единице, так как потоки рассчитываются только через единицу толщины газового слоя.

Уравнения (7) и (8) являются уравнениями подобия, так как под знаком функции стоят только критерии подобия. Поэтому для подобных молекулярных процессов вид функций φ и Φ должен быть одинаковым. Разумеется, что при переходе от одной группы подобных процессов к другой вид этих функций будет изменяться.

Отметим, что изложенные представления были связаны с развитием процесса изменения состояния подсистемы во времени, и поэтому параметры $\bar{\rho}_1$ и $\bar{\rho}_2$ относились к различным моментам времени. Если исследуемый процесс развивается в пространстве (стационарный процесс), все сказанное выше остается в силе, только в этом случае $\bar{\rho}_1$ и $\bar{\rho}_2$ следует относить к различным макроскопическим элементам, между которыми рассматривается молекулярный обмен.

Используем приведенные представления для получения уравнений переноса в газах. В качестве плотности распределения вероятностей примем известное каноническое распределение Гиббса и запишем его для случая, соответствующего средней энергии подсистемы

$$\bar{\rho} = e^{(F - \bar{E})/kT} = e^{-S/k}. \tag{9}$$

Теперь уравнение (8) можно записать в виде:

$$\overline{U}_{\text{отн}} = \Phi\left[e^{S_1/R}\left(e^{(S_1 - S_2)/R} - 1\right)\right]. \tag{10}$$

Если все отсчеты производить от определенного значения $\bar{\rho}_1$, что в данном случае соответствует S_1, то при обобщении опытных данных первый множитель, стоящий под знаком функции в уравнении (10), в каждой серии будет сохранять постоянное значение.

Поэтому (10) примет вид

$$\overline{U}_{\text{отн}} = \psi\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right). \tag{11}$$

Последнее и следует принимать за основу при обобщении опытных данных по молекулярному переносу. В этом уравнении средняя относительная скорость сохраняет свой прежний смысл и применительно к различным частным проявлениям эффекта переноса должна приниматься как отношение потоков тепла $q/q_{\Delta S}$, потоков количества движения $\eta\Delta t/\eta_{\Delta S}\Delta t_{\Delta S}$ и диффузионных потоков $I/I_{\Delta S}$.

$\eta_{\Delta S}\Delta t_{\Delta S}$, $q_{\Delta S}$, $I_{\Delta S}$ — масштабные потоки, т. е. потоки через единицу толщины газового слоя при изменении энтропии на границах, равном $\Delta S = S_1' - S_1$; $\eta\Delta t$, q, I — потоки через единицу толщины газового слоя при изменении энтропии на границах, равном $S_2 - S_1$.

Уравнение (11) определяет среднюю относительную скорость переноса, причем, независимо от формы проявления, эта скорость выражается через функцию от одних и тех же параметров.

Обобщения опытных данных по вязкости и теплопроводности ряда газов, водяного пара, проведенные на основе высказанных соображений дали удовлетворительный результат [2, 3].

Ниже приводятся результаты обобщений и примеры их использования для получения коэффициентов переноса массы.

Диффузия. Кинетика процесса диффузии характеризуется коэффициентом диффузии. Как известно, величина его зависит от температуры и концентрации смеси. Однако уравнения, отражающие эту зависимость носят или чисто эмпирический характер, или плохо согласуются с опытом. Самые надежные значения коэффициентов диффузии получаются экспериментальным путем. Тем не менее в настоящее время имеются только единичные данные по коэффициентам диффузии в газовой фазе. Последнее обстоятельство объясняется тем, что определение этих величин принадлежит к тонким и трудоемким экспериментам.

Расширение наших знаний на область, не охваченную экспериментом может быть произведено путем интерполяции на основе методов подобия изложенных в первом разделе.

В основу обобщения опытных данных по диффузии паров было положено уравнение (11), которое применительно к процессам изотермической диффузии может быть записано в виде:

$$\frac{D}{D_{\Delta S}} = \varphi\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right), \quad (12)$$

где D и $D_{\Delta S}$ — средние коэффициенты диффузии соответственно в интервалах изменения энтропий $S_2 - S_1$ и ΔS.

При обобщении использовались опытные значения коэффициентов диффузии паров различных веществ в газах [4—12]. Большинство из них получено по методу стационарного процесса испарения в открытом цилиндре. Условия постановки опыта по этому методу позволяют легко рассчитать значения энтропий на концах диффузионного прибора, так как составы смеси непосредственно над испаряющейся жидкостью и у открытого конца цилиндра можно считать известными и постоянными в течение опыта.

Имеющиеся опытные данные относятся к довольно узкому интервалу температур, поэтому при обработке не удалось выполнить требование постоянства начала отсчета энтропий S_1, вследствие чего обобщение было разбито на три серии. В каждой серии S_1 колеблется в относительно небольших пределах. Во всех случаях в качестве начала отсчета принято значение энтропий в слое парогазовой смеси над поверхностью испаряющейся жидкости.

Масштабные коэффициенты диффузии $D_{\Delta S}$ определялись следующим образом. Для пар: бензол — воздух, метилциклогексан—воздух, циклогексан — воздух, толуол — воздух были взяты опытные значения $D_{\Delta S}$. В остальных случаях приняты расчетные.

Результаты обобщения в координатах $D/D_{\Delta S}$ и $(S_1 - S_2)/R$ представлены на рис. 1 и 2. Отклонение опытных точек от кривых, отражающих функциональную зависимость (12), не превышает 2%.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов диффузии, полученные из обобщенных зависимостей, в таком интервале температур, в котором отсутствуют опытные данные. Имеющиеся единичные экспериментальные значения коэффициентов диффузии хорошо согласуются с найденными из обобщенных зависимостей как для бинарных, так и для некоторых трехкомпонентных смесей.

Термодиффузия. Эффект термической диффузии характеризуется величиной разделения или связанными с ним значениями термодиффузионной постоянной α и термодиффузионного отношения k_T. Эти величины обычно определяются опытным путем, поскольку теория не дает надежных методов расчета.

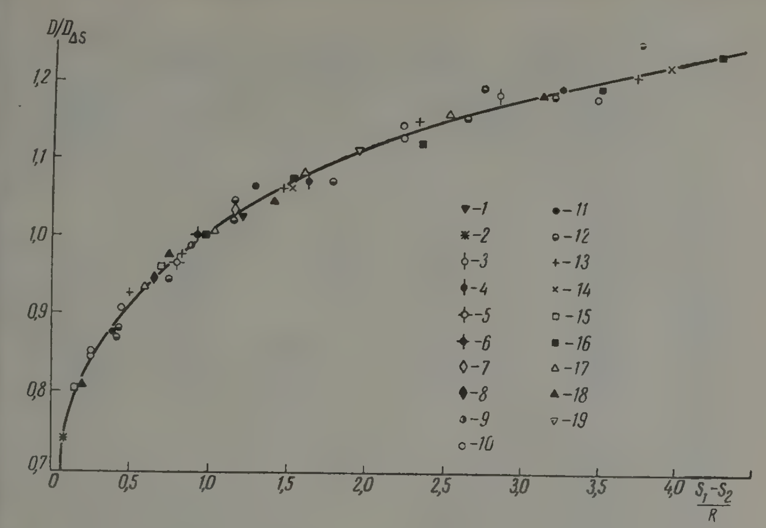


Рис. 1 Обобщенная зависимость по диффузии паров. $S_1 = 47,37 \div 51,12$ *ккал/моль·град*. $\Delta S = 2,00$ *ккал/моль·град*; диффузия в воздухе: *1* — сероуглерода, *2* — уксусной кислоты, *10* — этилового спирта, *11* — метилового спирта, *12* — бензола, *13* — гептана, *14* — гексана. *15* — октана, *16* — циклогексана, *17* — метилциклогексана, *18* — толуола, *19* — четыреххлористого углерода; диффузия в азоте: *3* — гексана, *4* — циклогексана, *5* — метилциклогексана, *6* — октана; диффузия в кислороде: *7* — циклогексана, *8* — метилциклогексана *9* — октана

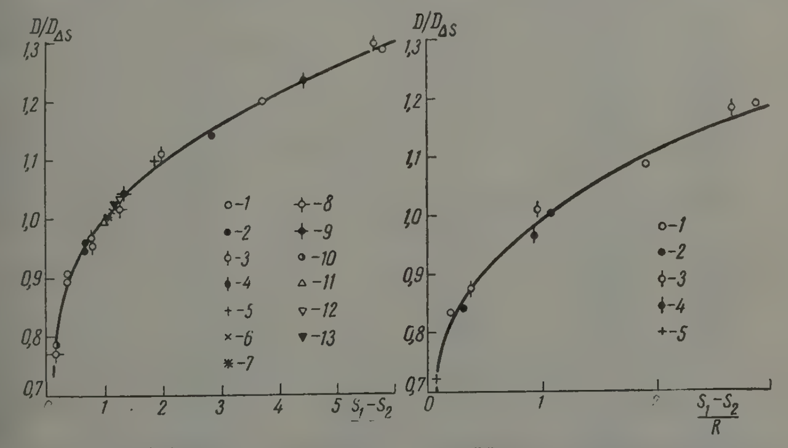


Рис. 2. Обобщенная зависимость по диффузии паров; левый график $S_1 = 52,31 \div 53\ 74$ *ккал/моль·град*. ΔS — 2,00 *ккал/моль·град*; диффузия в водороде: *1* — этилового спирта, *2* — метилового спирта, *3* — бензола, *4* — гексана, *5* — циклогексана, *6* — метилциклогексана, *7* — октана, *8* — воды, *9* — толуола, *10* — уксусной кислоты; диффузия толуола в смесях: *11*—31,0% $Ar + 69,0\%\ H_2$; *12*—51,4% $Ar + 48,6\%\ H_2$; *13* — 16,5% $Ar + 83,5\%\ H_2$; правый график — $S_1 = 31,87 \div 39,01$ *ккал/моль·град*, $\Delta S = 2,00$ *ккал/моль·град*; диффузия в углекислом газе: *1* — этилового спирта, *2* — метилового спирта, *3* — бензола, *4* — сероуглерода, *5* — уксусной кислоты.

В результате термической диффузии система приходит в такое состоя-е, когда эффекты разделения и перемешивания взаимно уравновешива-ся. Эффект разделения вызывается разностью температур, эффект пере-шивания, возникший при этом,— разностью концентраций.

Таблица 1

Коэффициент диффузии паров $D \cdot 10^2$ *см²/сек*

t, °C	Из обобщен. зависимости	Имеющиеся опытные данные
Этиловый спирт — воздух		
—10,0	9,17	10,16
0,0	10,05	10,16
	10,05	10,20
10,0	10,82	
20,0	11,62	
30,0	12,58	
40,4	13,59	13,57
	13,59	13,72
49,4	14,38	14,13
50,0	14,40	
Метиловый спирт — воздух		
—10,0	12,49	
0,0	13,42	13,25
10,0	14,24	
20,0	15,33	
25,6	15,88	16,20
30,0	16,27	
40,0	17,25	
49,6	18,07	18,09
50,0	18,08	
Октан — воздух		
0,0	4,97	5,05
10,0	5,34	
20,0	5,76	
25,0	5,98	6,02
30,0	6,22	
40,0	6,71	
50,0	7,18	
Четыреххлористый углерод — воздух		
—20,0	10,66	
—10,0	11,31	
0,0	12,28	
10,0	13,20	
20,0	14,13	14,13
30,0	14,97	
Сероуглерод — воздух		
—20,0	7,85	
—10,0	8,36	
0,0	8,87	8,92
10,0	9,39	
20,0	9,83	
30,0	10,22	
Уксусная кислота — воздух		
0,0	10,64	10,64
10,0	11,41	
20,0	12,15	
30,0	12,97	
40,0	13,79	
50,0	14,77	
60,0	15,74	
70,0	16,15	
Гексан — азот		
—10,0	6,30	
0,0	6,84	
10,0	7,34	
15,5	7,46	7,56
20,0	7,84	
Циклогексан — азот		
0,0	6,64	
10,0	7,13	
15,5	7,43	
20,0	7,64	
30,0	8,13	
40,0	8,56	
Метилциклогексан — азот		
—10,0	6,49	
0,0	6,97	
10,0	7,47	
12,8	7,63	7,58
20,0	8,02	
30,0	8,61	
40,0	9,18	
50,0	9,68	
Октан — азот		
0,0	5,67	
10,0	6,09	
20,0	6,58	
30,0	7,10	7,10
40,0	7,68	
50,0	8,21	
60,0	8,73	
Октан — водород		
0,0	20,60	
10,0	23,70	
20,0	25,33	
29,7	27,12	27,10
30,0	27,18	
40,0	29,08	
50,0	31,00	
60,0	33,30	
Циклогексан — кислород		
—20,0	5,74	
—10,0	6,15	
0,0	6,63	
10,0	7,18	
15,5	7,40	7,74
20,0	7,61	
30,0	8,10	
Метилциклогексан — кислород		
—10,0	6,25	
0,0	6,73	
10,0	7,21	
14,0	7,42	7,42

Таблица 1 (*продолжение*)

t, °C	Из обобщен. зависимости	Имеющиеся опытные данные
20,0	7,74	
30,0	8,31	
40,0	8,86	
Октан — кислород		
—10,0	4,86	
0,0	5,66	
10,0	6,06	
20,0	6,54	
30,0	7,05	7,05
40,0	7,61	
50,0	8,16	
Гексан — водород		
—20,0	22,25	
—10,0	24,15	
0,0	25,97	
10,0	27,95	
15,6	29,14	29,00
20,0	30,08	
Циклогексан — водород		
—20,0	24,59	
—10,0	26,71	
0,0	28,61	
10,0	30,70	
15,4	31,86	31,90
20,0	32,65	
30,0	34,77	
40,0	37,31	
Метилциклогексан — водород		
—10,0	26,72	
0,0	28,89	
10,0	30,77	
15,0	31,93	31,80
20,0	32,94	
30,0	35,01	
40,0	37,33	
50,0	39,94	
Толуол —51,4% Ar + 48,6% H_2		
0,0	12,11	
10,0	13,21	
20,0	14,07	
28,1	14,83	14,80
30,0	15,03	
40,0	15,96	
50,0	16,91	
60,0	18,02	
Вода — водород		
0,0		75,16
10,0	75,24	
20,0	84,37	
30,0	90,25	
40,0	95,26	
49,5	100,74	100,00
50,0	101,04	

t, °C	Из обобщен. зависимости	Имеющиеся опытные данные
60,0	107,03	
70,0	112,72	
80,0	118,80	
Толуол — водород		
0,0	46,32	
10,0	50,00	
20,0	53,27	
28,0	56,94	57,10
30,0	57,65	
40,0	60,44	
50,0	64,28	
60,0	68,44	
Уксусная кислота — водород		
0,0	40,96	41,63
10,0	44,41	
20,0	48,51	
30,0	51,42	
40,0	54,55	
50,0	58,27	
60,0	61,61	
70,0	65,54	
Толуол —31% Ar + 69% H_2		
0,0	16,88	
10,0	18,27	
20,0	19,40	
28,0	20,46	20,40
30,0	20,72	
40,0	22,03	
50,0	23,33	
60,0	24,86	
Уксусная кислота — углекислота		
0,0	7,16	7,16
10,0	7,67	
20,0	8,31	
30,0	8,79	
40,0	9,38	
50,0	10,01	
60,0	10,66	
70,0	11,35	
Сероуглерод — углекислота		
—20,0	5,64	
—10,0	6,01	
0,0	6,29	6,30
10,0	6,65	
20,0	6,98	
30,0	7,27	
40,0	7,52	
Толуол —16,5% Ar + 83,5% H_2		
—10,0	21,36	
0,0	23,60	
10,0	25,63	
20,0	27,23	
28,0	28,72	28,60
30,0	29,06	
40,0	30,88	
50,0	32,74	
60,0	34,98	

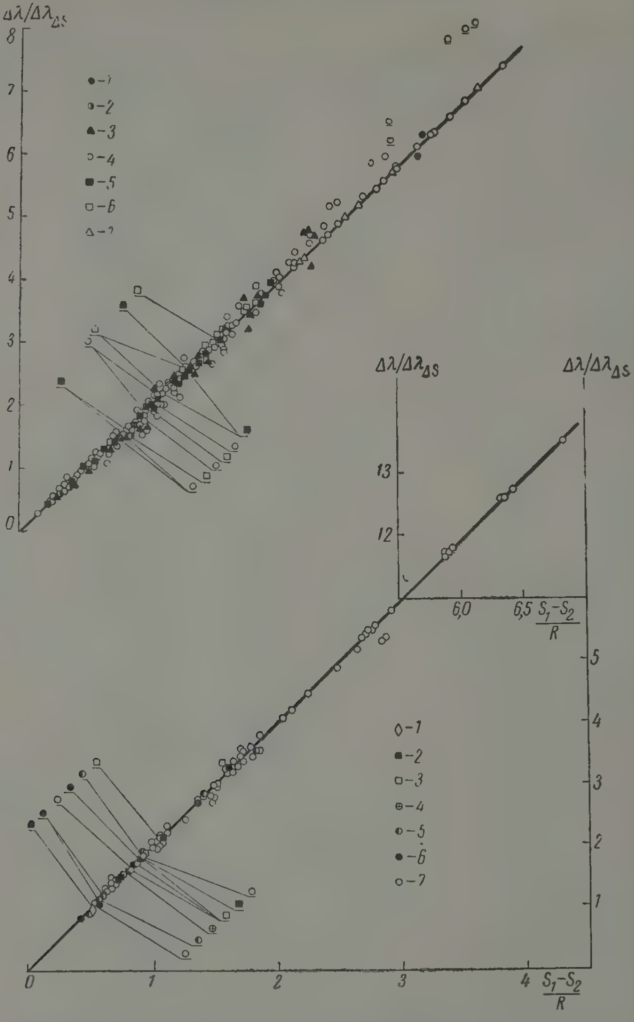


Рис. 3. Обобщенная зависимость по термической диффузии газов; ΔS=1,00 *ккал/моль·град.*; верхний график: *1* — H_2—N_2, *2* — N_2 — N_2O, *3* — N_2 — CO_2, *4* — H_2 — CO_2, *5* — H_2 — N_2O, *6* — H_2 — C_2H_4, *7* — He — CO_2; нижний график: *1* — Kr — Xe, *2* — Ne — Kr, *3* — Ne — Xe, *4* — He — Rn, *5* — He—Kr, *6* — He — Xe. *7* — He — Ne

Суммарный результат двух стационарных процессов перемешива и разделения можно представить в виде

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = \varphi\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right),$$

где $\Delta\lambda$ — величина термодиффузионного разделения смеси при изме нии энтропии на границах $S_1 - S_2$, $\Delta\lambda_{\Delta S}$ — масштабное разделение см при изменении энтропии ΔS, отсчитанной от постоянного начала S_1

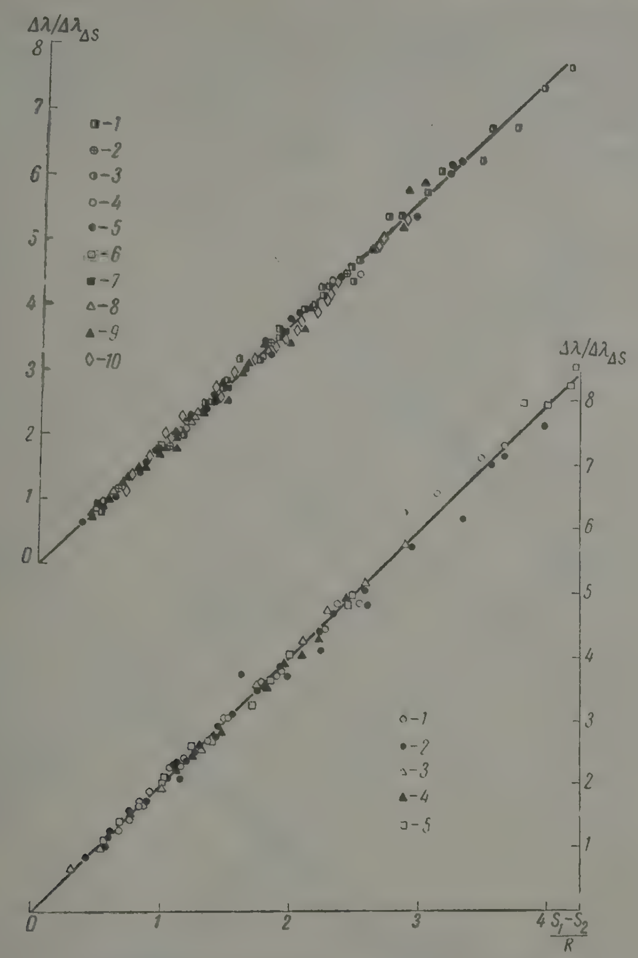


Рис. 4. Обобщенная зависимость по термической диффузии газов; ΔS=1,00 *ккал/моль·град.*; верхний график: *1* — H_2—N_2, *2* — Ar — Kr, *3* — Ne — Xe, *4* — Ne — Kr, *5* — Ne — Ar, *6* — He — Xe, *7* — He — Kr, *8* — Ar — Xe, *9* — He — Ar, *10* — H_2 — Ar; нижний график: *1* — N_2 — Ar, *2* — H_2— N_2, *3* — Ne — Ar, *4* — Ar — Kr, *5* — D_2 — N_2

₂— значения энтропии горячей и холодной частей смеси в стационар- состоянии.

Согласно уравнению (13) было обобщено большинство из имеющихся итературе опытных данных по термической диффузии в газовой фазе —22].

Обобщение охватывает больше ста бинарных смесей одно-, двух- и гоатомных газов в различных комбинациях. Полученные результаты стеме координат $\Delta\lambda/\Delta\lambda_{\Delta S}$ и $(S_1 - S_2)/R$ приведены на рис. 3—6. Как азывают рисунки, все опытные данные удовлетворительно описываютуравнением прямой:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = 1{,}986\,\frac{S_1 - S_2}{R}. \tag{14}$$

Отклонение опытных точек в преобладающем большинстве случаев не вышает 3—4%. Можно предполагать, что повышенное отклонение не-

которых точек, например, для пары H_2— CO_2 объясняется неточнос[ть] экспериментальных данных. Результаты опытов различных авторов [по] этой паре газов дают значительные расхождения между собой.

Рассмотрим некоторые детали расчета. Разделение $\Delta\lambda$ берется неп[ос]редственно из опыта. Энтропии горячей и холодной частей смеси S_1 [и] рассчитывались на основании известных температур и составов. Одн[ако]

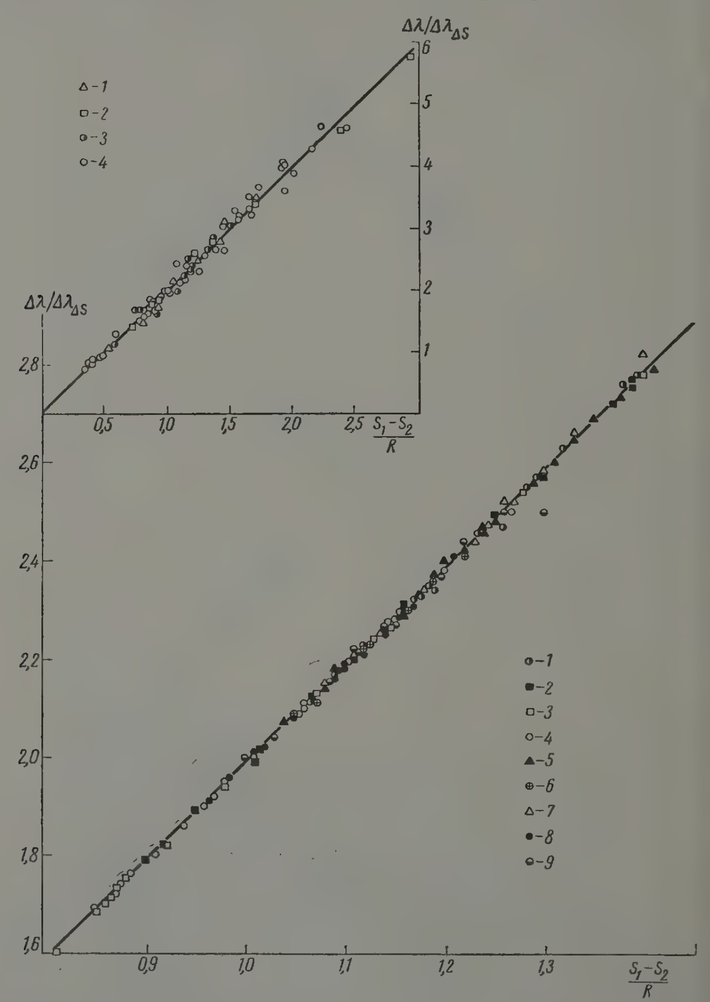


Рис. 5. Обобщенная зависимость по термической диффузии газов; $\Delta S = 1{,}00$ *ккал/моль·град.*; верхний график: *1* — $H_2 - O_2$, *2* — $H_2 - D_2$, *3* — $H_2 - CO$, *4* — $H_2 - N_2$; нижний график: *1* — $N_2 - N_2O$, *2* — $H_2 - N_2O$, *3* — $H_2 - C_2H_4$, *4* — $H_2 - CO_2$, *5* — $O_2 - N_2O$, *6* — $CO - CO_2$, *7* — $CO - N_2O$, *8* — $O_2 - CO_2$, *9* — $N_2 - CO_2$

следует отметить, что имеющиеся опытные данные не позволяют выбра[ть] при обобщении постоянное начало отсчета S_1 для всех смесей, так как п[ри] постановке экспериментов это требование и не выдвигалось. Вследств[ие] чего начало отсчета энтропий при переходе от одной смеси к другой кол[еб]лется в определенном диапазоне.

Для определения масштабного разделения $\Delta\lambda_{\Delta S}$ необходимо располать для каждой смеси опытами, в которых энтропии S_1 и S_2 имели одну и ту же величину. Ввиду отсутствия таковых значение $\Delta\lambda_{\Delta S}$ ряде случаев определялось из соотношения

$$\Delta\lambda_{\Delta S} = \frac{\Delta\lambda}{S_1 - S_2}, \tag{15}$$

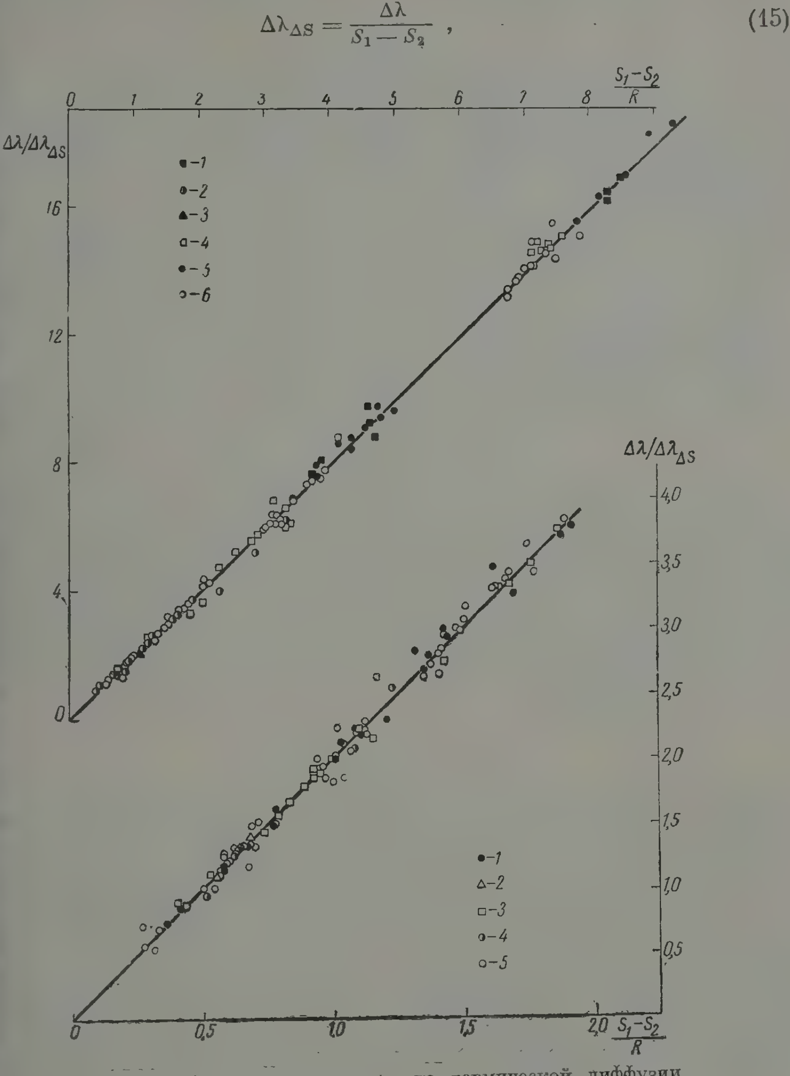


Рис. 6. Обобщенная зависимость по термической диффузии газов; $\Delta S = 1{,}00$ *ккал/моль град.*; верхний график: *1* — H_2—D_2, *2* — He — N_2, *3* — Rn — H_2, *4* — H_2 — He, *5* — D_2 — N_2, *6* — H_2 — Ne; нижний график: *1* — H_2 Ar, *2* — Ar — Xe, *3* — Ne — Ar, *4* — Ar — Kr, *5* — He — Ar

этому в расчетах следует учесть зависимость $\Delta\lambda_{\Delta S}$ от пределов измения S_1 и S_2. С этой целью для каждой смеси были построены графики координатах: масштабное разделение $\Delta\lambda_{\Delta S}$ — относительное изменение температуры $(T_1 - T_2)/T$ (T — постоянная температура горячей или холодной частей прибора в зависимости от условий постановки опыта). Оказалось, что в большинстве рассмотренных случаев величина $\Delta\lambda_{\Delta}$

Таблица

Смесь H_2—D_2, $T_2 = 288°$ K

$\frac{S_1 - S_2}{R}$	$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}}$	T_1, °K	$\Delta\lambda \cdot 10^3$	$k_T \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^4$	Состав в $\Delta\lambda_{\Delta S}$
2,00	3,97	512	7,9	13,7	152	10 и 90% H_2
4,00	7,95	911	15,9	13,8	153	$\Delta\lambda_{\Delta S} = 0,0020$
6,00	11,91	1620	23,8	13,8	151	
9,30	18,47	4180	36,4	13,6	143	
2,00	3,97	512	15,5	27,0	169	20 и 80% H_2
4,00	7,95	911	31,0	27,0	168	$\Delta\lambda_{\Delta S} = 0,0039$
6,00	11,91	1620	46,5	26,9	166	
9,30	18,47	4180	72,1	26,9	161	
2,00	3,97	512	21,0	36,5	175	30 и 70% H_2
4,00	7,95	911	42,1	36,6	173	$\Delta\lambda_{\Delta S} = 0,0053$
6,00	11,91	1620	63,2	36,7	173	
9,30	18,47	4180	98,0	36,6	169	
2,00	3,97	512	25,4	44,2	188	40 и 60% H_2
4,00	7,95	911	50,9	44,2	188	$\Delta\lambda_{\Delta S} = 0,0064$
6,00	11,91	1620	76,2	44,2	184	
9,30	18,47	4180	118,1	44,1	181	
2,00	3,97	512	26,6	46,3	185	50% H_2
4,00	7,95	911	53,2	46,3	186	$\Delta\lambda_{\Delta S} = 0,0067$
6,00	11,91	1620	79,8	46,3	185	
9,30	18,47	4180	123,8	46,2	184	

не зависит от относительной разности температур. Опыты со смесям содержащими Ar, Kr, Xe и N_2 в паре с H_2, в которых один из сосуд находился при сравнительно низкой температуре (порядка 100° K), а такж опыты со смесями, содержащими Kr и Xe, дают прямолинейную зав симость $\Delta\lambda_{\Delta S}$ от $(T_1 - T_2) / T$, и определение $\Delta\lambda_{\Delta S}$ не представляет труд

Таким образом опытные данные позволяют для многих смесей п лучить значения масштабного разделения. Зная $\Delta\lambda_{\Delta S}$, пользуясь обо щенной зависимостью (13), можно определять $\Delta\lambda$ и, следовательн k_T и α из соотношений

$$\Delta\lambda = k_T \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad \alpha = \frac{k_T}{n_{10} n_{20}}, \qquad (1$$

n_{10} и n_{20}— концентрации компонентов смеси холодного сосуда в устан вившемся состоянии. Величины разделения для смесей, рассчитанные уравнению (14), хорошо согласуются с имеющимися экспериментами.

В табл. 2 приведены величины $\Delta\lambda$, k_T и α для смеси H_2—D_2 в широк диапазоне концентраций и температур. Преобладающее большинство знач ний получено для области температур и концентраций, в которой отсу ствуют опытные данные. Аналогичные результаты можно получить и д других бинарных смесей.

Таким образом путем интерполяции в пределах настоящего обобщен можно значительно расширить наши знания по термодиффузионному ра делению бинарных смесей на область температур и концентраций, охваченную экспериментом.

Выводы

1. Полученные обобщенные зависимости по диффузии позволяют опр делять коэффициенты диффузии паров различных жидкостей в диапазо температур и концентраций, не охваченном экспериментом.

2. Полученные обобщенные зависимости по термической диффузии г зов могут быть использованы для расчета величины термодиффузионно разделения смесей в широком интервале изменения температур и концен раций.

3. Относительное разделение бинарных газовых смесей при термической фузии описывается уравнением прямой.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила 30.III.1957
После переработки 4.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Г. Усманов, Тр. КХТИ, 22, 99, 1958.
А. Г. Усманов, Сборник ЭНИН,а АН СССР, 1958.
А. Г. Усманов, В. П. Больщов, Тр. КХТИ, 22, 105, 1958.
J. K. Clarke, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. 2050, 1957.
А. С. Ирисов, Испаряемость топлив для поршневых двигателей и методы ее исследования, 1955.
A. Winkelmann, Ann. Physik, 23, 203, 1884; 22, 152, 1884; 26, 105, 1885; 32, 445, 1888.
Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, 7, 1931.
Справочник химика, 1, 1951, 3, 1952.
E. Mack, J. Amer. Chem. Soc., 47, 2468, 1925.
G. A. Cummings, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., 3751, 1953.
M. LeBlanc und G. Wuppermann, Z. phys. Chem., 91, 143, 1916.
D. F. Fairbanks and C. R. Wilke, Industr. and Engng Chem., 42, 471, 1950.
B. E. Atkins, R. E. Bastick and T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc. A 172, 142, 1939.
G. Blüh nud O. Blüh, Z. Physik, 90, 12, 1934.
K. E. Grow, Proc. Roy. Soc. A 189, 402, 1947.
H. R. Heath, T. L. Ibbs and N. E. Wild, Proc. Roy. Soc. 178A, 380, 1941.
A. van Itterbeek and A. de Troyer, Physica, 16, 329, 1950.
A. de Troyer, van A. Itterbeek and G. J. van den Berg, Physica, 16, 669, 1950.
A. de Troyer, A. van Itterbeek and A. O. Rietveld, Physica, 17, 938, 1951.
A. van Itterbeek, G. Forrez and P. Mariens, Physica, 19, 525, 1953.
A. van Itterbeek, and I. Nihoul, Acustica, 5, 142, 1955.
К. Э. Грю, Г. А. Иббс, Термическая диффузия в газах, 1956.

THE APPLICATION OF THE SIMILARITY THEORY IN STUDIES OF MASS TRANSFER PROCESSES

A. G. Usmanov* and *A. N. Berezhnoi* *(Kazan')

Summary

A generalization of the experimental data on vapor diffusion and the ther diffusion of gases has been made with the aid of the similarity theory. The deri generalized formulas made it possible to determine over a wide range of temperatu and concentrations the vapor diffusion coefficients and the values for gas separat by thermal diffusion.

It has been shown that in the thermal diffusion of gases a simple linear relat exists between the relative separation values and the relative changes in entr of the form:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = 1.986\,\frac{S_1 - S_2}{R}$$

where $\Delta\lambda$ is the value for the separation of a mixture by thermal diffusions — $\Delta\lambda$ the scale factor for separation of the mixture on change in entropy $\Delta S = 1$, read off fr a given value of S_1, S_1 and S_2 — entropy values of the hot and cold parts of the m ture in the steady state.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 4

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

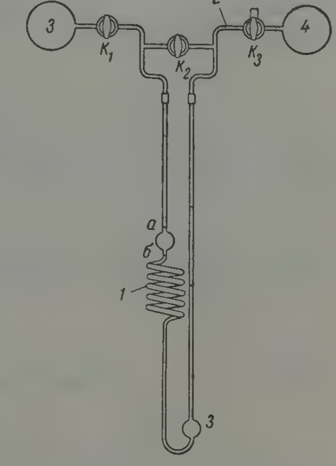
МИКРОВИСКОЗИМЕТР

С. И. Скляренко, И. В. Смирнов, Л. Б. Беляева и Е. А. Малышева

Для измерения вязкости обычно применяются различные типы капиллярных ви-...иметров [1—8]. Чтобы получить надежные результаты, время истечения жидкости ...апилляра вискозиметра должно быть достаточно велико. Так, например, для 5 *мл* ...кости время истечения должно быть не менее 100—200 сек.

Если вязкость исследуемой жидкости мала и скорость истечения ее велика (как, ...имер, при измерении вязкости сжиженных газов), то обязательно следует вводить ...авку на кинетическую энергию вытекающей жидкости. В этом случае вязкость ...кости может быть вычислена на основании ...льтатов измерений по формуле:

$$\eta = ctd - \frac{c'd}{t}, \qquad (1)$$



η — вязкость; t — время истечения жид-...; d — плотность жидкости; c — константа ...ора, мало зависящая от температуры и опре-...емая обычно калиброванием по воде; c' — ...танта, определяющая величину поправки на ...тическую энергию. Эта константа вычисля-... из геометрических размеров прибора:

$$c' = \frac{mV}{8\pi l}. \qquad (2)$$

В формуле (2) m — константа Хагенбаха, ...имаемая равной 1,12; V — объем шарика ...озиметра; l — длина капилляра вискози-...а.

В случае применения вискозиметра типа Ост-...да при работе с очень летучими вещества-...особенно со сжиженными газами, весьма су-...венным является способ заполнения верхне-...езервуара вискозиметра. Наиболее удобный ...об, применявшийся в работах [5, 6], состоит в повышении давления воздуха в ша-..., связанном с нижним резервуаром прибора, путем легкого подогрева этого ша-.... Этот способ позволяет проводить измерения вязкости в приборе, изолирован-... от атмосферы, и исключает испарение и потери вещества.

В настоящей работе предлагается микровискозиметр, особенно удобный для из-...ния вязкости сжиженных газов, но применимый и для работы с любыми жидко-...и. Этот прибор, как и обычный вискозиметр Оствальда, имеет два резервуара (ри-...). Верхний резервуар емкостью около 0,2 *мл*, нижний резервуар — около 0,3 *мл*. ...лляру *1*, длиной 58 *см*, диаметром около 0,6 *мм* и с толщиной стенок около 1 *мм*, ...ана форма спирали *1*. Благодаря такой форме капилляра прибор имеет сравни-...о небольшие размеры. К вискозиметру сверху присоединяется насадка *2* с систе-...кранов K_1, K_2 и K_3 и с двумя шариками *3*, *4* емкостью по 25—30 *мл*.

Прибор имеет метки *а* и *б* выше и ниже верхнего резервуара (как у обычного ви-...зметра Оствальда); кроме того, метки нанесены на каждом витке спирали капил-... *1*. Измерять вязкость в таком приборе можно двумя способами.

Пользуясь первым способом измерения вязкости, определяют время, за которое ...ск опустится от первой метки *а* до второй метки *б* при истечении жидкости из верх-... резервуара в нижний. Затем подсчитывают вязкость исследуемого вещества по ...уле (1).

Для определения вязкости вторым способом можно измерить время прохождения ...ка жидкости через один или несколько витков спирали капилляра. Для этого и ...ат нанесенные на витках спирали метки. Этот прием особенно ценен в том случае,

когда измерения надо провести с очень малым количеством жидкости, недостаточн для заполнения верхнего резервуара.

Остановимся на втором способе подробнее, поскольку он существенно отличает от общеизвестного первого способа. При протекании жидкости через капилляр на н действуют две главные силы: сила тяжести, направленная вниз и обусловливающ протекание жидкости через капилляр, и сила поверхностного натяжения, направле ная в противоположную сторону и тормозящая протекание жидкости. Равнодейству щая этих двух сил будет уравновешиваться силой трения, пропорциональной вязк сти жидкости и скорости ее протекания.

Следовательно

$$k'\eta v = \pi r^2 dgh - 2\pi r\sigma$$

или

$$\frac{k\eta}{t} = \pi r^2 dgh - 2\pi r\sigma,$$

где k и k' — коэффициенты пропорциональности; η — вязкость жидкости; v — ск рость протекания, обратно пропорциональная времени протекания t; d — плотнос жидкости; σ — поверхностное натяжение жидкости; h — высота столба жидкос (разность высот уровней в капилляре и в нижнем резервуаре); r — радиус капилляр g — ускорение силы тяжести.

Определив из последнего соотношения вязкость жидкости, получим

$$\eta = t\left(\frac{\pi r^2 hg}{k} d - \frac{2\pi r}{k}\sigma\right).$$

Величина h меняется в сравнительно узких пределах и притом при всех измерени в данном приборе и данным способом — одинаково; r и k для данного прибора — п стоянны. Поэтому выражению (5) можно придать вид:

$$\eta = t\,(Ad - B\sigma).$$

Для того, чтобы определить вязкость этим способам, нужно предварительно най константы прибора A и B. Это можно сделать, определив в данных условиях время пр текания через капилляр двух жидкостей с известными значениями вязкости, плотн сти и поверхностного натяжения. Измерив затем время протекания исследуемой жи кости и зная ее плотность и поверхностное натяжение, можно найти вязкость жид сти.

Для проверки этого способа было измерено время истечения воды и ацетона п 20° и определены константы A и B. Затем измерялось время истечения и определяла вязкость бензола и изобутилового спирта при той же температуре. Константы приб оказались равными: $A = 0{,}157$ и $B = 0{,}001004$.

Полученные результаты приводятся в табл. 1.

Таблица

Данные для калибровки микровискозиметра и результаты измерения вязкости бензола и изобутилового спирта при 20°

Вещество	Время истечения, сек.	Плотность, г/см³	Поверхностное натяжение, дин/см [9]	Вязкость, сантипуазы		Относител ная ошиб $\frac{\eta_{табл} - \eta_{из}}{\eta_{табл}}$ %
				по [9]	измеренная	
Ацетон	3,2	0,792	23,70	0,322	—	—
Вода	12,0	0,998	72,75	1,005	—	—
Бензол	5,7	0,879	23,88	0,65	0,65	0,0
Изобутиловый спирт	37,5	0,805	23,00	3,95	3,88	1,8

Данные таблицы показывают, что этот способ определения вязкости может б использован, если не требуется большой точности измерения и если имеются над ные данные по плотности и поверхностному натяжению исследуемого вещества. П имущество данного способа состоит в том, что для измерения достаточно 0,1 *мл* ж кости.

Если использовать данный прибор, как обычный вискозиметр типа Оствальда, порядок работы с ним существенно не отличается от общепринятого. Прежде вс прибор калибруют, определяя константы прибора c и c' в уравнении (1); c' для наш прибора оказалась равной 0,005945. Константа c' так мала, что, как выяснил при обработке результатов измерений, поправка на кинетическую энергию вытек щей жидкости не имела значения и могла не вводиться.

Константа c определялась по воде и по ацетону при 20°. Независимость константы [п]бора c от температуры подтвердилась при повторных калиброваниях прибора по [ац]етону при разных температурах. Получены следующие значения константы при[бор]а: по воде $c_в = 0{,}0309$, по ацетону $c_а = 0{,}0303$; среднее значение $c_{ср} = 0{,}0306$.

Прибор проверялся на жидком аммиаке. Измерения вязкости жидкого аммиака [опи]саны ниже.

К микровискозиметру присоединялся резервуар с жидким аммиаком и вакуумный [нас]ос. Из прибора откачивался воздух, а затем нижняя часть прибора (нижний резер[вуа]р) погружалась в криостат с температурой значительно ниже точки кипения аммиа[ка]. После этого открывался кран резервуара с жидким аммиаком, находящимся при [тем]пературе немного ниже его точки кипения, и прибор заполнялся жидким аммиа[ко]м. В приборе собиралось такое количество жидкого аммиака, чтобы весь нижний ре[зер]вуар был заполнен. Мениск жидкости должен находиться в трубке над нижним ре[зер]вуаром у одного из первых делений, нанесенных на ней.

Прибор отделялся от резервуара с аммиаком и на короткое время сообщался с ат[мос]ферой для того, чтобы он наполнился воздухом при атмосферном давлении.

Прибор погружался в криостат так, чтобы верхний резервуар его был значитель[но] ниже уровня термостатной жидкости.

В криостате устанавливалось самое низкое из желаемых значений температуры, [и с]пустя несколько минут начинались измерения. Длительная выдержка не обязатель[на], так как при заполнении верхнего резервуара жидкость проходит через очень длин[ны]й узкий тонкостенный капилляр и уже при этом успевает принять температуру кри[ост]ата.

Верхний резервуар прибора заполнялся исследуемой жидкостью. Для этого сред[ни]й кран K_2 перекрывался, и при открытых кранах K_3 и K_1 правый шарик *4* подогре[вал]ся рукой или лучше феном до тех пор, пока уровень жидкости не поднимался [вы]ше метки *а*.

Открывался кран K_2, и при помощи секундомера измерялось время, за которое [мен]иск жидкости опускался от метки *а* до метки *б*. За время опорожнения верхнего [рез]ервуара уровень жидкости в правой части прибора не должен выходить из широ[кой] части нижнего резервуара. Измерения при данной температуре повторялись не[ско]лько раз. Результаты измерений не различались более чем на 0,1—0,2 сек.

После окончания измерений при данной температуре в криостате устанавливалось [друг]ое ее значение, и измерения продолжались, как это описано выше.

По окончании всех измерений температура в криостате повышалась до точки ки[пен]ия жидкого аммиака или немного выше, включалась тяга и открывался кран K_3. [Ам]миак довольно быстро улетал из прибора. Остатки аммиака удалялись из прибора [пр]и помощи водоструйного насоса.

Измерения вязкости жидкого аммиака производились при —70, —60, —50 и —40°. [Дв]е серии проведенных измерений обнаружили хорошую сходимость полученных ре[зу]льтатов. В табл. 2 приведены результаты измерений, а также значения вязкости [жи]дкого аммиака по работе [7].

Таблица 2

Вязкость жидкого аммиака в сантипуазах

Температура, °C	1-я серия измерений	2-я серия измерений	Данные [7]	Расхождения между измеренными и литературными данными, %
—70	0,471	0,469	—	—
—69	—	—	0,475	—
—60	0,391	0,386	—	—
—50	0,323	0,323	0,317	1,9
—40	0,280	0,280	0,276	1,4

Полученные результаты являются вполне удовлетворительными по воспроизво[дим]ости и по согласию с литературными данными.

Предлагаемая методика измерения вязкости требует небольшого количества ис[сле]дуемого вещества и позволяет проводить измерения в закрытом приборе. Описанный [выш]е микровискозиметр вполне применим и для измерения вязкости малолетучих [жи]дкостей.

Поступила
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Барр, Вискозиметрия, перев. с англ. М.—Л., 1938.
2. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, Перев. с англ. 2 изд. М.—Л., 1945.
3. М. П. Воларович, Заводск. лаборатория, **11**, 49, 1945.
4. А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, ч. II, 1949.
5. Maass, Baumer, J. Amer. Chem. Soc., **44**, 1709, 1922.
6. Steacie, Jonson, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 755, 1955.
7. А. М. Моносзон и В. А. Плесков, Ж. физ. химии, **3**, 241, 1932.
8. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Н. И. Ладыжников,
Ж. физ. химии, **23**, 497, 1949.
9. Справочник химика, ГХИ, Москва, 1951, т. 1.

MICROVISCOMETER

***S. I. Sklyarenko, I. V. Smirnov, L. V. Belyaeva* and**
E. A. Malysheva *(Moscow)*

Summary

A novel type of viscometer has a long capillary which has been given the form of a he-lix. The apparatus requires very small amounts of liquid. Determinations are made eith[er] by measuring the time of flow of the liquid from the upper to the lower bulbs as in [a] conventional Ostwald viscometer or by measuring the time for the passage of the men[is]cus through a number of coils of the helix. In the first case 0.3 ml are sufficient for the [de]termination; in the second 0.1 ml is sufficient, but knowledge of the density and surf[ace] tension of the liquid is required.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА ЙОДИСТОГО ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Г. С. Супин

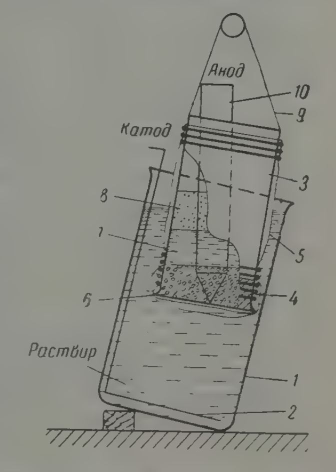
Целью проведенной работы по электролизу раствора йодистого тетраметиламмо-я $(CH_3)_4NJ$ являлось нахождение рационального способа получения раствора осно-ния тетраметиламмония $(CH_3)_4NOH$; последний используется в качестве фона и полярографических определениях в крайней отрицательной области потенциалов.

Экспериментальная часть

Электролиз проводился с железным катодом, графитовым анодом и целлофановой афрагмой.

В случае использования полученного раствора основания для полярографических лей электролизу предшествует очистка исходного йодистого тетраметиламмония, что стигается многократной перекристаллизацией со- из водных растворов.

Для электролиза использовался прибор, изо-аженный на рисунке.



В наружный стеклянный стакан *1* диаметром *мм*, емкостью 400 *мл* опускается железный катод круг диаметром 60 *мм* с контактной ножкой) наливается 200—250 *мл* насыщенного раствора дистого тетраметиламмония.

Стеклянная трубка *3* диаметром 45 *мм*, длиной *мм* с разведенными краями (можно использовать еклянный стаканчик соответствующих размеров вырезанным дном) с одной стороны обтягивается рлей *4*, а затем обертывается целлофаном *5*. рля необходима для предотвращения прорыва лофана, так как прочность намокшего целлофана ла. В получившийся таким образом стаканчик сыпается активированный уголь *6* слоем 1—2 *см*, ивается 40—50 *мл* насыщенного раствора йоди-го тетраметиламмония *7* и несколько миллимет-в 0,5 *N* раствора серной кислоты до посинения мажки конго-рот. Затем в стаканчик наливается ой серного эфира толщиной 2,5—3 *см*. Внутренний аканчик опускается во внешний и закрепляется нити *9* на такой высоте, чтобы верхний уровень эфира был примерно на 1 *см* выше овня жидкости во внешнем стакане. Во внутренний стаканчик опускается стерж-вой графитовый анод *10* диаметром 10—15 *мм*, который погружается до марлево-дна; стержень закрепляется самостоятельно.

Прибор устанавливается в наклонном положении, благодаря чему облегчается аление пузырьков водорода. Напряжение на ячейке 3 V, в конце процесса для под-жания первоначальной силы тока напряжение должно быть поднято до 5—6 V. ла тока 0,12—0,3 А.

Время от времени содержимое внутреннего стаканчика надо осторожно переме-вать стеклянной палочкой для ускорения перехода элементарного йода в эфирный ой. В процессе электролиза насыщенный йодом эфирный слой надо заменять на све-й.

После 12—16-часового электролиза католит профильтровывается и испытывается полярографе на возможность применения полученного раствора в качестве поляро-афического фона.

Полученные растворы анализировались на содержание йода (по нитритному ме-ду [1]) и основания (титрованием 0,1 *N* соляной кислотой по метил-роту).

Результаты некоторых опытов представлены в таблице (см. стр. 926).

Несмотря на невозможность перевода при электролизе всего йодида в основание, лученные растворы могут быть применены в качестве основного полярографическо-фона. Присутствие некоторого остаточного количества йодистого тетраметиламмо-

Объем католита, *мл*	Сила тока	Время электролиза, часы	Конечная концентрация основания, *моль/л*	Средний выход по току	N_1
55	0,135	6	0,136	0,249	22,2
48	0,135	7,6	0,166	0,211	22,5
49	0,135	12	0,213	0,178	21,7
60	0,135	7	0,100	0,31	22,3
200	0,14	19,6	0,13	0,254	22,7
200	0,14	15	0,11	0,281	23,7

ния не препятствует полярографическим определениям и придает конечному раств буферные свойства, что в некоторых случаях представляет самостоятельную ценнос

Более концентрированные растворы основания могут быть получены упарива ем, при этом не происходит разложения тетраметиламмониевых соединений. После статочно интенсивного упаривания и последующего охлаждения из раствора выпад йодид. Таким образом могут быть получены растворы с высокой концентрацией ос вания и малым содержанием йодистой соли. При желании иметь растворы, свобод от йодида (для специальных целей), последний может быть удален добавлением не ходимого количества свежеосажденной промытой окиси серебра с последующим фил рованием.

Было замечено, что повышение концентрации исходного раствора йодистого тет метиламмония способствует увеличению выхода основания по току, поэтому в опы применялся насыщенный раствор соли. Выход по току увеличивается также при у лении из анолита выделяющегося на аноде йода.

Были сделаны попытки сорбировать йод в процессе электролиза серным эфир активированным углем и обоими сорбентами вместе. При добавке эфира в анодное п странство и периодическом перемешивании выделяющийся йод переходит в эфирн слой, и выход по току резко повышается. Вследствие разряжения некоторого ко чества ионов OH^- на аноде в анолите быстро устанавливается кислая среда, и элект лиз не усложняется побочными процессами.

Активированный уголь оказался весьма полезной добавкой, нижний слой у служит при этом в качестве дополнительного анода, благодаря чему ток весьма ста лен, и сопротивление электролизера (а также соответственно напряжение на клемм при данной силе тока) меньше, чем в отсутствие активированного угля. Но при э электролиз происходит при нейтральной среде в анодном пространстве, что, вероят объясняется селективным поглощением активированным углем из раствора HJ, приводит к загрязнению католита йодатом. Подкисление анолита перед начал электролиза прекращает образование йодата, но при этом адсорбция йода углем о зывается недостаточной, и выход по току оказывается меньшим, чем при работе подкисления.

Оптимальными оказались результаты совместного применения активированн угля и серного эфира при добавлении кислоты в анолит. Высокий выход по току этом совмещается с малым сопротивлением ячейки.

Данные, полученные на приборе (см. рисунок), достаточно хорошо укладыва ся в полуэмпирическую формулу [2].

$$A_{\text{ср}} = \frac{1}{1 + N_1 c},$$

где $A_{\text{ср}}$ — средний выход по току; c — конечная концентрация основания в *моль* N_1 — коэффициент.

В таблице приведены расчетные значения коэффициента N_1, который, как это в но, мало отличается для различных опытов. Формула не применима для малых зна ний концентраций (в случае $c < 0{,}08$ N, при которых коэффициент N_1 не сохраняет стоянного значения).

Процессы электролиза, проводимые без добавления активированного угля и эфира в анодное пространство, не могут быть рассчитаны по данной формуле.

Институт шинной промышленности

Поступила 3.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 651.
В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949, стр. 293.

ELECTROLYSIS OF TETRAMETHYLAMMONIUM IODIDE SOLUTION

G. S. Supin (Moscow)

Summary

A description has been made of the preparation of a tetramethylammonium base solu- n by electrolysis of a solution of tetramethylammonium iodide with an iron cathode, phite anode and cellophane membrane. The effect of additions in the anodic compart- t has been investigated with the objective of establishing the optimal conditions for electrolysis. Calculation of the process has been found possible.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ПОЛЯРОГРАФИИ НИТРАТОВ

С. И. Жданов

В последнее время появилась серия работ В. И. Гороховской [1—5] и ра И. А. Коршунова и Н. И. Малюгиной [6], в которых оспаривается возможность пол графического восстановления нитрат-аниона в присутствии многозарядных ка нов. Однако большинство экспериментальных данных, послуживших основанием такого вывода, с большей легкостью можно объяснить при допущении о непосредст ном электрохимическом восстановлении ионов NO_3^-.

Рассмотрение начнем со случая полярографического поведения азотноки растворов лантана [4]. После работ Токуока [7] и Токуока и Ружички [8], кот впервые установили факт облегчения восстановления ионов NO_3^- при увеличени лентности катионов фона, и Кольтгофа, Гарриса и Матсуяма [9], обнаруживших мальные скачки тока и гистерезис на волне NO_3^- в присутствии трехзарядных ка нов, интерес к этой реакции настолько возрос, что ее механизм подвергся почти о временно в ряде стран детальному исследованию [10—16]. Были получены рез таты, не оставляющие сомнения в том, что ионы NO_3^- и некоторые другие кисло содержащие анионы способны непосредственно восстанавливаться на ртутном кап ном катоде. Эти результаты сводятся к следующему.

Микрокулонометрическое [14] и кулонометрическое [16] измерения в усло близких к полярографическим, а также расчеты по уравнению Ильковича [12] п зали, что на каждый ион NO_3^- при восстановлении в присутствии солей лантана требляется 7—8 электронов. Основными продуктами реакции являются гидро амин и аммиак [16].

Изучение влияния pH раствора на волну NO_3^- в присутствии солей лантана 11] позволило установить, что восстановление ионов NO_3^- сопровождается возни вением ионов OH^-, которые, в свою очередь, ускоряют процесс. Вследствие этого буферных растворах, содержащих лантан, восстановление ионов NO_3^- приобр автокаталитический характер, а волна имеет упомянутые аномалии — скачок то гистерезис. При подкислении раствора волна NO_3^- сдвигается в сторону более цательных потенциалов (процесс затрудняется), а при подщелачивании смещае обратную сторону. Была создана полуколичественная теория этих явлений, кот оказалась в хорошем согласии с экспериментом [11]. Облегчение восстановлени нов NO_3^- при увеличении валентности катионов фона было объяснено с учетом вл строения двойного электрического слоя на этот процесс. Высокозарядные кат уменьшают ψ_1-потенциал или (в случае лантана) даже меняют его знак на положи ный, в результате чего восстановление анионов ускоряется [17, 18].

Единственной работой, помимо рассматриваемой работы В. И. Гороховской в которой волна NO_3^- была принята за каталитическую волну водорода, являетс бота Мейтса [19]. Автор ее выполнил микрокулонометрические измерения при п циалах — 1.7 V на фоне LiCl и в кислом (pH$\sim$3.5) растворе хлористого церия. n были получены слишком большие величины (больше 50), что и послужило основа признать волну каталитической. Известно, однако, что восстановление NO_3^- на LiCl начинается при потенциале около —2.0 V. Естественно поэтому, что микро нометрирование при —1.7 V не могло привести к установлению стехиометрии эт акции. По-видимому, в кислых растворах $CeCl_3$ Мейтс кулонометрировал водоро волну, причем не на предельном токе, а на нижней части волны. Согласно наши ным [11], восстановление ионов NO_3^- в кислых растворах $LaCl_3$ протекает при отрицательных потенциалах, чем ионов H^-. Поэтому ошибочность выводов Мейт вызывает сомнений.

Исследуя азотнокислые растворы лантана, в которых нитрат-анион, как пра содержался в значительно большей концентрации чем лантан, В. И. Гороховска наружила две волны [4]. Предельный ток первой волны зависит от pH и концент лантана и не зависит от концентрации ионов NO_3^-. При pH = 3—7 предельны определяется только концентрацией лантана, причем довольно точно соответ уравнению Ильковича при подстановке в него n = 3 и коэффициента диффузи лантана, вычисленного из данных по электропроводности. Не обратив вниман

чно положительную величину потенциалов первой волны ($-1,0 \div -1,4$ V), Гороховская делает вывод о том, что волна эта соответствует разряду ионов лан-ю металла. Микрокулонометрирование этой волны как бы подтвердило этот вы-оскольку n оказалось равным 3. В отсутствие нитрат-ионов волны не наблюдают-оэтому ионы NO_3^- должны играть в этом процессе особую роль, которую В. И. Го-ская по существу оказалась не в состоянии установить. Осталось также необъяс-м, почему при $[La^{3+}] > [NO_3^-]$ предельный ток первой волны пропорционален нтрации ионов NO_3^-.

осстановление лантана при таких положительных потенциалах, на которые ука-т В. И. Гороховская, маловероятно. Нормальный окислительно-восстановитель-отенциал лантана равен $-2,8$ V (относительно н. к. э.) [20]. Известно, что потен-полуволны восстановления ионов металлов до металлического состояния по ению с нормальными потенциалами часто снижаются за счет энергии образова-мальгам. Для щелочных металлов это снижение имеет максимальную величину, оно не превышает 1 V. Поэтому снижение потенциала на 1,8 V, которое допу-я В. И. Гороховской для разряда ионов лантана, практически исключено. В от-вие нитрат-ионов эффекты, связанные с разрядом ионов лантана, в наиболее приятных условиях наблюдаются, начиная лишь с $-1,8$ V [21].

се экспериментальные данные, полученные В. И. Гороховской, легко могут быть нены. Выше уже указывалось, что восстановление ионов NO_3^- сопровождается ением ионов OH^-:

$$NO_3^- + 8e + 7H_2O \rightarrow NH_4^+ + 10\,OH^-. \quad (1)$$

чет этого обстоятельства достаточен, чтобы объяснить наблюдающуюся экспери-льно при $[NO_3^-] > [La^{3+}]$ зависимость предельного тока от pH и $[La^{3+}]$. Дейст-ьно, взаимодействие ионов OH^- и La^{3+} приводит к гидролизу ионов La^{3+} и, це концов, к выпадению гидроокиси лантана. Поэтому в случае избытка т-ионов предельный ток нитратной волны должен определяться скоростью зии ионов лантана и водорода. При $pH = 3-7$ концентрация H^+-ионов на-ко мала, что изменение диффузионного потока ионов водорода в этом интервале е влияет существенно на величину суммарного диффузионного потока ионов и H^+, и предельный ток перестает зависеть от pH.

Как показывает опыт [22], гидролиз солей лантана, особенно на последующих ях, протекает медленно. Это исключает возможность точного предсказания числа NO_3^-, которое восстанавливается при попадании на электрод одного иона Тем не менее равенство величины n трем, приведенное в работе В. И. Горо ой, практически согласуется со стехиометрией реакции, описываемой уравне (1). Совпадение величины n с валентностью ионов лантана, очевидно, чисто йно. Подробнее об этих соотношениях [см. 23, 24].

от факт, что при $[La^{3+}] > [NO_3^-]$ предельный ток пропорционален концентрации NO_3^-, не нашедший объяснения в работе В. И. Гороховской, с точки зрения денных здесь рассуждений очевиден.

остальных работах В. И. Гороховской и в работе И. А. Коршунова и Н. И. Ма-ной приведены данные по полярографическому поведению азотнокислых раство-рия [5], циркония [1, 6], ниобия [2] и молибдена [3]. Экспериментальные данные, денные в этих работах, получены при условии $[NO_3^-] > [Me]$ и в общих чертах ы с теми, которые получены для лантана. Поэтому изложенные выше для случая оров лантана рассуждения остаются в силе и для большинства этих данных. тности, они безоговорочно применимы для растворов, содержащих торий и цир-й [23]. Возможно, что в случае полярографии азотнокислых растворов ниобия тная волна имеет каталитический характер типа волны NO_3^- в присутствии со-рана, для которой каталитический характер волны доказан [25]. Волна соответ-т электрохимическому восстановлению металла до низшей степени окисления, м в этом состоянии ионы металла восстанавливают нитрат-ионы, окисляясь вновь одное состояние. Этот цикл много раз повторяется. Поэтому предельный ток по лу необычно высок. Что касается волны NO_3^- в присутствии молибдена, то ее итический характер с приведенным механизмом не вызывает сомнений; на это ые указали Джонсон и Робинзон [26]. Для аналогичной волны иона ClO_4^- в при-вии молибдат-ионов подобный механизм был установлен достоверно [27].

тказ В. И. Гороховской и И. А. Коршунова и Н. И. Малюгиной от представ- о непосредственном восстановлении ионов NO_3^- привел их к ряду невероятных оложений.

. И. Гороховская [5] считает, что влияние ионов NO_3^- на волну в присутствии тория выражается «в образовании непрочного (по сравнению с другими аниона-омплекса с торием, который, легко гидролизуясь, образует промежуточные гидро-омплексы типа $[Th(OH)_x]^{(4-x)+}$, адсорбирующиеся на поверхности ртутной кап-восстановление гидроксикомплексов приводит к снижению перенапряжения во-а». Само по себе утверждение о снижении перенапряжения водорода под действи-дроксикомплексов правдоподобно [28]. Однако оно не требует предположения об

участии анионов NO_3^- в комплексообразовании и опровергается тем фактом, чт хлорнокислых растворах торий при положительных потенциалах не дает волн. М ду тем известно, что ион ClO_4^- является еще более слабым комплексообразовате чем ионы NO_3^-.

Далее В. И. Гороховская указывает: «Выделяющийся на поверхности элект атомарный водород может вызвать вторичный процесс — восстановление нитра Это предположение, которое не является новым (восстановление водородом in st nascendi), для случая восстановления на ртути, очевидно, не соответствует дейс тельности [29].

Наконец, вызывают недоумение расчеты констант скоростей, которые В. И. Г ховская приводит в своих работах. В уравнения Коутецкого для кинетических т входит отношение предельного кинетического тока к предельному диффузионному ку. В. И. Гороховская же подставляет в уравнения отношение предельных диффу онных токов, что приводит к получению величин, лишенных физического смысла. скольку результаты расчетов В. И. Гороховская рассматривает как подтвержде вывода о каталитическом выделении водорода, то следует этот аргумент считать не ществующим.

В заключение следует заметить, что в рассматриваемых работах получен в су большой и ценный экспериментальный материал. Однако неправильный подход а ров к его рассмотрению помешал им придти к правильным выводам.

Поступила
24.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Васильев, В. И. Гороховская-Проухина, Тр. Комис по аналитической химии, ОХН АН СССР, 7(10), 142, 1956.
2. В. И. Гороховская, Тр. Казанск. хим-технол. ин-та им. С. М. Кир вып. 21, 107, 1956.
3. В. И. Гороховская, Тр. Казанск. хим-технол. ин-та им. С. М. Кир вып. 21, 113, 1956.
4. В. И. Гороховская, Тр. Казанск. хим-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 22, 61, 1957.
5. В. И. Гороховская, Тр. Казанск. хим-технол. ин-та им. С. М. Кир вып. 22, 68, 1957.
6. И. А. Коршунов, Н. И. Малюгина, Ж. неорган. химии, 4, 1077, 1
7. M. Tokuoka, Coll. Czech. Chem. Comm., 4, 444, 1932.
8. M. Tokucka, I. Ružička, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 339, 1934.
9. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama, J. Amer. C Soc., 66, 1782, 1944.
10. J. Mašek, Chem. listy, 46, 200, 1952; Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 583, 1
11. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, Докл. АН СССР, 92, 629, 1953; 96, 1954; 97, 867, 1954.
12. С. И. Жданов, Ж. аналит. химии, 12, 105, 1957
13. W. Kemula, Z. R. Grabowski, Compt. rend. Soc. sci. lettres Varso Cl. III, sci. mat. phys., 78, 1951; Roczn. Chem., 26, 266, 1952.
14. Z. R. Grabowski, Roczn. chem., 27, 285, 1953.
15. Z. R. Grabowski, W. Turnowska, Roczn. chem., 29, 746, 1955.
16. J. W. Kollat, J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4214, 1954.
17. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, 80, 907, 1
18. З. Ч. Грабовский, Тр. 4-го совещания по электрохимии, М., Изд-во АН С 1959, стр. 233.
19. L. Meites, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4115, 1951.
20. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в вод растворах, ИИЛ, М., 1954, стр. 349.
21. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 29, 1459, 1955.
22. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Научные лады Высшей школы, серия химии, 2, 43, 1959.
23. С. И. Жданов, В. И. Зыков, Т. В. Калиш, Тр. 4-го совещания электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 164.
24. Лю Шоу-жун, С. И. Жданов, Докл. АН СССР, 127, 1051, 1959.
25. J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 667, 1955.
26. M. Johnson, R. Robinson, Analyt. Chem., 24, 366, 1952.
27. С. И. Синякова, М. И. Глинкина, Тр. 4-го совещания по электрохим М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 201.
28. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 29, 1459, 1955.
29. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабан Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 199.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 4

О СТАТЬЕ А. МИТУЯ И Т. ОБАЯШИ «РАЗРУШЕНИЕ ПЛАТИНОВОГО АНОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ»

А. Н. Фрумкин

Митуя [1] произвел измерения водородного перенапряжения в 0,1 N HCl на рту- при очень малых плотностях тока (от $0{,}7 \cdot 10^{-11}$ до $1{,}36 \cdot 10^{-7}$ А/*см*²). На основании лученных результатов был сделан ряд выводов, подтверждающих, по мнению автора, рию водородного перенапряжения Хориучи. Учитывая значение этого вопроса, ественно было обратить внимание на методику опытов, легших в основу теоретиче- х выводов. При таком рассмотрении сразу бросается в глаза, что в той части i кривой, в которой данные Митуя перекрываются с данными других авторов, най- ные им значения перенапряжения слишком низки. Так, при $i = 1{,}36 \cdot 10^{-7}$ значе- η, найденное Митуя, составляет 379 mV. Из данных С. Д. Левиной и В. А. Зарин- го [2] следует для того же значения i в том же электролите $\eta = 603$ mV. Расхожде- еще несколько увеличится, если учесть, что измерения С. Д. Левиной и В. А. За- ского производились при 22°, а измерения Митуя при 12°. Измерения при этих тностях тока были дважды повторены в нашей лаборатории, а именно З. А. Иофа , из данных которого получается для указанной плотности тока $\eta = 616$ mV при , и В. С. Багоцким [4], получившим значения, практически совпадающие со значе- ми З. А. Иофа. Такое совпадение результатов трех независимых работ не оставляет нений в их правильности; следовательно, значение, найденное Митуя, понижено ьше чем на 0,2 V.

Мне казалось, что причина этого снижения перенапряжения могла заключаться ольшой близости платинового электрода со значительной поверхностью к ртутному оду в приборе, использованном Митуя, и в связанном с этим попаданием следов пла- ы на поверхность ртути. Однако, по мнению Митуя, в этом случае должно было бы людаться снижение перенапряжения во времени, которое не было констатировано пытах. В связи с этими соображениями мною было указано на возможность такого анизма загрязнения раствора платиной, при котором при соприкосновении платины створом в раствор переходит некоторое количество платины за счет разрушения при- ствующей на поверхности платины окисной пленки, но не происходит дальнейший енос платины. Эти соображения явились толчком к опубликованному в Журнале ической химии исследованию Митуя. По моему мнению, указанная работа по ори- альности выбранного метода представляет значительный интерес, однако она не кет опровергнуть высказанных мною соображений, так как мы не знаем относитель- чувствительности обнаружения следов платины по методу, предложенному Митуя, о снижению перенапряжения на ртути при малых плотностях тока. На основании ктического опыта по измерению водородного перенапряжения на ртути известно, нельзя помещать столь близко от поверхности ртути большой платиновый элект- , не рискуя при этом получить слишком малые значения перенапряжения. Во вся- случае другого объяснения расхождения между данными Митуя и данными, полу- ными в наших работах, пока не было предложено.

В заключение я хотел бы указать еще, что при теоретической трактовке резуль- ов измерений перенапряжения при очень малых плотностях тока, а следовательно, ри очень малых перенапряжениях, как это следует из большого числа работ, необ- имо учитывать адсорбцию аниона, что не было сделано в работах японских авто- . Кроме того, необходимо обратить внимание на резкое расхождение в значениях ости ртутного электрода, приведенных в работе Митуя [1], по сравнению со всеми оверными данными, имеющимися в литературе.

Поступила
16.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

A. Mituya, J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., 4, 228, 1956.
С. Д. Левина и В. А. Заринский, Ж. физ. химии, 9, 627, 1937; Acta phys. chim. URSS, 6, 491, 1937; 8, 493, 1937.
З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 13, 1435, 1939; Acta phys. chim. URSS, 10, 903, 1939.
В. С. Багоцкий, Докл. АН СССР, 58, 1387, 1947.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV *1960* *№ 4*

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ НА СКОРОСТЬ ПРОСКОКА ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕН

Ф. Б. Моин и В. У. Шевчук

Согласно [1] явление проскока ламинарного пламени описывается следующим уравнением:

$$g = \frac{8w}{D} = \frac{u_л}{x},$$

где g — градиент скорости газа у стенки трубки; w — средняя скорость газа при проскоке (скорость проскока); D — диаметр горелки; $u_л$ — нормальная скорость распространения пламени; x — «расстояние проникания», т. е. расстояние от стенки, на котором погасание пламени становится заметным.

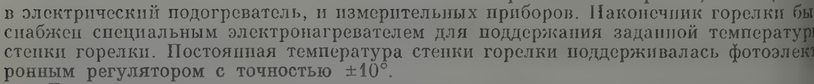
Рис. 1

Так как $u_л$ зависит от температуры смеси, а x может зависеть, кроме того, и от температуры стенки, то эти факторы оказывают влияние и на скорость проскока пламени.

Опубликованных работ по влиянию температурных условий на проскок пламени очень мало. Из последних можно отметить работу [2], в которой изучался турбулентный проскок водородо-кислородных пламен. Авторы [2] указывают, что температура наконечника горелки является одним из факторов, существенно влияющих на проскок пламени.

Нами исследовалось влияние температур смеси и стенки трубки на скорость проскока ламинарных пламен метано-кислородных смесей.

Проскоки метано-кислородных пламен изучались на кварцевых трубках диаметром 8 *мм*. Лабораторная установка состояла из вертикальной горелки, помещенной в электрический подогреватель, и измерительных приборов. Наконечник горелки был снабжен специальным электронагревателем для поддержания заданной температуры стенки горелки. Постоянная температура стенки горелки поддерживалась фотоэлектронным регулятором с точностью ±10°.



Для опытов использовались предварительно приготовленные метано-кислородные смеси, что исключало возможность изменения состава смеси в процессе работы.

Параллельно со скоростью проскока определялась скорость распространения пламени при разных температурах смеси. Измерение скорости пламени производилось по методу горелки путем замера высоты конуса пламени.

Опыты проводились следующим образом. При заданных температурах подогревателя и стенки горелки устанавливали расход смеси, заведомо больший расхода при проскоке, и замеряли высоту конуса пламени; затем расход смеси уменьшали до наступления проскока. Проскок фиксировался визуально. После определения скорости проскока пламя гасили и замеряли температуры подогрева при скоростях негорящего газа, соответствующих проскоку и измерению скорости пламени. Температура подогрева замерялась термопарой, установленной на выходе горелки по оси струи газа.

Четкий ламинарный проскок пламени богатых метано-кислородных смесей на горелке диаметром 8 *мм* наблюдается при содержании кислорода в смеси от 47 до 50 об. % При концентрации O_2 менее 47 об.% проскок визуально определяется нечетко; при концентрации O_2 более 50 об. % скорость проскока соответству

турбулентному режиму. Ввиду этого, взятые нами богатые смеси лежали в указанном интервале концентраций и имели следующий состав (об.%):

CH_4 — 51,2; O_2 — 47,0; N_2 — 1,8 (смесь 1);
CH_4 — 50,0; O_2 — 48,0; N_2 — 2,0 (смесь 2).

Бедные смеси, имевшие нормальные скорости распространения пламени, примерно такие же, как и богатые, были следующего состава (об.%):

CH_4 — 7,9; O_2 — 90,6; N_2 — 1,5 (смесь 3);
CH_4 — 9,0; O_2 — 89,4; N_2 — 1,6 (смесь 4).

Результаты опытов представлены на рис. 1—3.

Полученные результаты показывают, что скорость проскока пламени как богатых, так и бедных метано-кислородных смесей возрастает с повышением температуры подогрева смеси при постоянной температуре стенки. При этом скорость проскока пламени богатых смесей увеличивается почти прямо пропорционально скорости пламени.

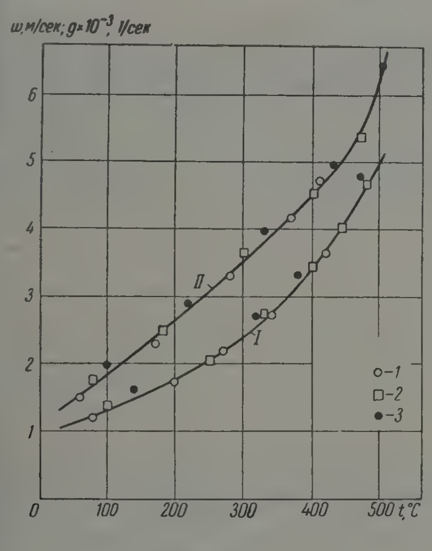


Рис. 2

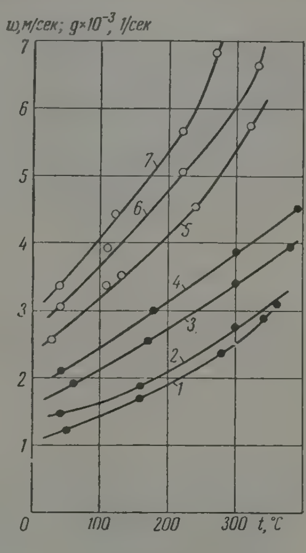


Рис. 3

Скорость проскока пламени бедных смесей увеличивается несколько медленнее скорости распространения пламени. Следовательно, расстояние проникания x для богатых смесей от температуры смеси практически не зависит, а для бедных смесей при повышении температуры смеси x несколько увеличивается.

В отношении влияния температуры стенки заметно существенное отличие между пламенами бедных и богатых смесей.

Как показывает рис. 2, все экспериментальные данные по скоростям (градиентам) проскоков богатых метано-кислородных пламен хорошо ложатся на одну кривую, независимо от температуры стенки горелки, т. е. градиент проскока пламени богатых метано-кислородных смесей, а следовательно, и расстояние проникания от температуры стенки практически не зависят.

В противоположность этому, градиент проскока пламени бедных метано-кислородных смесей, как показывает рис. 3, сильно зависит от температуры стенки. При повышении температуры стенки горелки от 250 до 450° градиент проскока при постоянной температуре смеси возрастает в 1,4—1,8 раза.

Отличие в поведении пламен богатых и бедных смесей при проскоках отмечалось и в работах других авторов. В работе [3] указывается, что наблюдающееся большое различие в скоростях проскока богатых и бедных бутано-воздушных пламен (при равных скоростях пламени) не может быть объяснено различием физических свойств смеси, таких, как теплоемкость или теплопроводность. По мнению авторов [3], причиной указанного различия является разный характер воспламенения: тепловой для бедных смесей и радикальный для богатых.

Известно, что концентрация радикалов в богатых углеводородных пламенах значительно выше, чем в бедных, что соответствует более высокой концентрации горючего в смеси. Поэтому роль диффузии радикалов из пламени, по сравнению с теплопереда-

чей, может быть значительно более существенной в случае пламен богатых смесей, н
жели бедных.

С этой точки зрения, можно объяснить и наблюдавшееся в нашей работе отлич
в зависимости скорости проскока пламени от температуры стенки для богатых и бедны
метано-кислородных пламен. В случае бедных смесей гасящее действие стенки обу
ловлено теплоотводом на стенку. При повышении температуры стенки теплоотвод умен
шается, что приводит к уменьшению «расстояния проникания» x и увеличению скор
сти проскока.

В случае богатых смесей гасящее действие стенки обусловлено диффузией радик
лов из пламени и их гибелью на стенке. Поскольку диффузия радикалов от темпер
туры стенки не зависит, то и скорость проскока не изменяется при повышении темпер
туры стенки.

Исследование влияния температур стенки и смеси на скорость проскока пламе
разных горючих смесей нами продолжается.

Поступила
3.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Lewis, G. Elbe, J. Chem. Phys., 11, 75, 1943.
2. L. M. Bollinger, R. Edse, Industr. and Engng Chem., 48, № 4, 802, 1956
3. К. Воль, Н. Капп, К. Гаслей, Сб. «Вопросы горения», ИИЛ, 1953, стр
5—30.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIV 1960 № 4

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНИЯ — АЦЕТОНИТРИЛ

С. Аликберов, Л. П. Шкловер, А. С. Сыромятникова и Т. М. Щербакова

етрахлорид кремния $SiCl_4$ и ацетонитрил CH_3CN при комнатной температуре уют устойчивую двухфазную систему, причем в нижнем слое растворено более % ацетонитрила.

нтерес к указанной системе определяется возможностью экстракции примесей нитрилом из тетрахлорида кремния [1], как метода очистки для последующего ановления цинком или водородом с целью получения особо чистого кремния для роводниковой техники. Экстракция обусловлена высокой растворимостью в ацериле очень многих неорганических и органических веществ [2].

граниченная взаимная растворимость тетрахлорида кремния и ацетонитрила т быть объяснена правилом: «подобное растворяется в подобном».

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °С	Плотность, г/см³	Дипольный момент, D	Диэлектр. постоянная	Литература
хлорид кремния	57,6	1,49276	0	2,4	[3]
онитрил	81,6	0,78743	3,37	37,5	[4]

Из данных табл. 1, где представлены свойства обоих соединений, следует: неполяр- молекулы тетрахлорида кремния, представляющие собой симметричные тетраэд- расстоянием между атомами кремния и хлора 2,00 Å [5], резко отличны в электро- ческом отношении от полярных молекул ацетонитрила. Напротив, несимметрич- молекулы трихлорсилана $SiHCl_3$, обладающие дипольным моментом $\mu = 0{,}80$ де- 3], полностью смешиваются, по нашим данным, с молекулами ацетонитрила.

Полярность тетраэдрических молекул трихлорсилана — тетрахлорида кремния, один атом хлора замещен на атом водорода, обусловлена их несимметричностью - Cl 2,01 Å, Si — H 1,54 Å, Cl — Cl 3,29 Å [3, 6]).

Расслаивание достигается также в системе тетрахлорид кремния — пропионит- C_2H_5CN, но при температуре ниже —10° С.

Мы определили взаимную растворимость тетрахлорида кремния и ацетонитрила исимости от температуры. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав смеси, вес. %		Температура гомогенизации, °С	Состав смеси, вес. %		Температура гомогенизации, °С
$SiCl_4$	CH_3CN		$SiCl_4$	CH_3CN	
97,72	2,28	27,8	73,86	26,14	51,5
94,46	5,54	36,1	71,87	28,13	48,8
92,97	7,03	38,0	65,38	34,62	43,6
91,44	8,56	42,4	60,71	39,29	40,1
89,88	10,12	43,9	55,77	44,23	37,9
88,32	11,68	48,2	50,42	49,58	34,4
84,98	15,02	50,7	44,76	55,24	33,0
81,52	18,48	51,3	32,08	67,92	31,1
77,81	22,19	51,8	25,01	74,99	28,1

Исходные вещества были перегнаны на кварцевом дистилляционном аппара имели температуры кипения соответственно 57,4 и 80,5°C.

Спектральный анализ двуокиси кремния, полученной гидролизом исходного рахлорида кремния, показал содержание следующих примесей (в вес.%): $1 \cdot 10^{-}$ $2 \cdot 10^{-4}$ Al, $4 \cdot 10^{-5}$ Cu, $1 \cdot 10^{-4}$ Pb.

Другие примеси не обнаружены.

Смеси тетрахлорида кремния и ацетонитрила готовились с изменением сос через 2,5—5 об.%. Общий объем смеси составлял 20 *мл*. Определялась темпер ра гомогенизации смесей при нагревании на водяной бане. В работе использова ртутные термометры типа ТЛН с ценой деления шкалы 0,1°, проверенные в Коми стандартов мер и измерительных приборов.

Критическая температура растворения (51,8° С) была определена графичес подтверждена экспериментально.

Поступила
9.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rosenberger. Патент ФРГ 955415, 3.I.1957.
2. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Успехи химии, 28, 237, 1959.
3. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Орга ческие растворители, ИЛ, М., 1958.
5. М. В. Волькенштейн, Физические свойства и строение молекул, Из АН СССР, М., 1955.
6. В. А. Киреев, Курс физической химии. Госхимиздат, М., 1951.

. XXXIV 1960 № 4

РЕЦЕНЗИИ

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ КНИГИ ХЮККЕЛЯ

С. С. Бацанов

В 1959 г. в Издательстве иностранной литературы вышел перевод статьи Хюкке-
ı под названием «Х::миче кая связь». Первая часть этой интересной работы целиком
освящена критике концепции электроотрицательностей. Поскольку в предисловии
брошюре Хюккеля отсутствуют какие-либо замечания по существу вопроса, у неспе-
иалистов может сложиться неправильное мнение об объективности выводов Хюкке-
я. Однако это далеко не так.

Разберем критические доводы Хюккеля по порядку.

1) На стр. 13 указывается, что Полинг (Природа химической связи, Госхимиздат, 947 г.) считает дополнительную ионную энергию связи выражением ее полярности. этим нельзя согласиться. Полинг говорит только о симбатности величин ионной энер-ии и процента ионности связи (стр. 57). Поэтому противоречия в процентах ионности, тмеченные Хюккелем, например в табл. 2 на стр. 19 его книги, иллюзорны.

2) Табл. 1 книги Хюккеля в части новых полинговских значений ионности связи не огласуется с работой Полинга (J. Phys. Chem., 56, 361, 1952). В этой статье дается акже формула $i = 1 - e^{-0,1\Delta x^2}$, хотя Хюккель на стр. 17 и пишет, что соответствую-ая зависимость у Полинга отсутствует.

3) Явление поляризации ионов играет существенную роль лишь в тех случаях, огда химическая связь имеет сколько-нибудь ионный характер. Поэтому в ряду HF, Cl, HBr и HJ, где проценты ионности соответственно равны 40, 17, 11 и 5%, эффект оляризации, по-видимому, не может увеличиваться, как то считает Хюккель (стр. 17), должен падать, в согласии с точкой зрения Полинга, оставаясь все время незначи-льным по величине.

4) Сравнение ионностей связей, определенных по дипольным моментам и из элект-оотрицательностей, проделанное Хюккелем на стр. 19 в табл. 2, если исключить строч-и, содержащие результаты неудовлетворительных, с нашей точки зрения, подсчетов дополнительной ионной энергии, подтверждает, а не опровергает теорию Полинга. самом деле, при замене расчетных расстояний Хюккеля для связей Гал — Гал экс-ериментальными данными [1], получаем для Cl — F ($\mu = 0,88$, $r = 1,63$), $i_g = 11\%$, по новой формуле Полинга и уточненным значениям электроотрицательностей по ллреду и Рохову [2] $i_x = 15\%$; для Br — F ($\mu = 1,29$, $r = 1,76$) $i_g = 15\%$ и $i_x =$ 20%; для J—Cl $i_g = 7\%$ и $i_x = 7\%$; для J — Br $i_g = 4\%$ и $i_x = 4\%$.

5) Полинг в своей книге пишет, что один десятичный знак — это предел точности лектроотрицательностей. Табл. 5 книги Хюккеля (стр. 22) только подтверждает вы-казывание Полинга. Большие абсолютные и относительные ошибки получаются у пер-ого потому, что он делит погрешности на разности электроотрицательностей, а не а их собственные значения. Например, стандартный разброс на один атом по данным юккеля (стр. 22) 0,1—0,2 * может составить всего несколько процентов, если его от-ести к партнерам рассмотренных связей (Cl и F), чьи электроотрицательности соот-етственно равны 3 и 4. Полинг в своей книге неоднократно подчеркивает, что таблицы н составлял в отношении наилучшего соответствия именно абсолютных величин лектроотрицательностей.

6) Определять ионность связи в общем случае непосредственно из дипольных мо-ентов невозможно, так как на последние влияют не только полярности атомов, но акже гибридизации и поляризации электронных оболочек. Поэтому все сопоставления сомнения, приведенные Хюккелем на стр. 23 и 24 его книги, нельзя считать убеди-ельными.

Что касается большой полярности связи C — J, то, по нашему мнению [3], она мо-ет быть обусловлена высокой электроотрицательностью изолированного атома йода, ступающего во взаимодействие с углеродом.

7) По новой кривой Полинга и уточненным значениям электроотрицательностей 4] для HF получается 44% вместо 40% по экспериментальным данным. Если учесть акже влияние возможных ошибок опыта в определении электронной поляризации межатомного расстояния в HF, вызванных, например, водородными связями в этом

* По кривой Полинга такой разброс соответствует всего 1—3% ионности связи.

соединении, то экспериментальное значение ионности можно считать определенны с точностью (по-видимому, заниженным) до 1—2%. Следовательно, соответствие тео рии и опыта и в данном случае составляет всего несколько процентов и не «должно по колебать доверие любого непредубежденного читателя к данным относительно процен та ионности», вопреки мнению Хюккеля (стр. 24 и 25).

8) Принципиальные возражения Хюккеля, высказанные им в конце раздела, по священного электроотрицательностям (стр. 25 и 26) — двух сортов.

Первое возражение касается якобы постоянного, ни от чего не зависящего значе ния электроотрицательности элемента. Но в настоящее время установлены зависимост электроотрицательностей от валентностей атомов [4], от гибридизации [5, 6] и кратно сти [7] связей, от наличия в молекуле других атомов [8—9] и т. д.

Второе возражение гораздо серьезнее. Размерность электроотрицательностей п Полингу «энергия$^{1/2}$». Каков физический смысл такой величины? Следует ли вообще $\sqrt{(}$ называть новым словом?

Любая функция, сконструированная из других физических величин, только тогд имеет право на существование, когда она обладает каким-либо новым свойством, ко торого не было у исходных слагаемых. Корень из теплового эффекта реакции оказалос возможным разложить на термы, которые можно приписать отдельным элементам Таким свойством просто тепловой эффект не обладает. Комбинируя электроотрицатель ности, можно вычислять теплоты реакций, в том числе и таких, которые еще не реали зованы на практике. Поэтому электроотрицательности можно с полным правом срав нить, например, со спектральными термами, с атомными радиусами и другими подоб ными величинами.

Что касается физического смысла, то не всегда мы можем требовать от расчетно величины большой наглядности. Во всяком случае электроотрицательность имеет н меньший физический смысл, чем ψ-функция, ибо только $|\psi|^2$ может быть отождествлен с физически наглядной картиной — плотностью электронного облака.

Последовательный разбор критики Хюккеля показывает, что она небезупречна и вряд ли поэтому с ним можно согласиться, что в «один прекрасный день... теория (электроотрицательностей — *С. Б.*) покажется настолько дискредитированной, что ее совсем выбросят за борт».

Поступила
24.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956.
2. A. Allred, E. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 269, 1958.
3. С. С. Бацанов, Федоровская сессия по кристаллографии, Изд-во АН СССР Ленинград, 1959, стр. 67.
4. W. Gordy, W. Thomas, J. Chem. Phys., 24, 439, 1956.
5. R. Mulliken, J. Phys. Chem., 41, 318, 1937.
6. H. Scinner, F. Sumner, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 245, 1957.
7. W. Gordy, J. Chem. Phys., 14, 305, 1946.
8. R. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4792, 1952.
9. J. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldensen, J. Amer Chem. Soc., 76, 5185, 1956.

С. З. РОГИНСКИЙ

(к 60-летию со дня рождения)

5 марта 1960 г. исполняется 60 лет со дня рождения выдающегося исследовате-
области катализа, члена-корреспондента АН СССР Симона Залмановича Рогин-

1922 г. С. З. Рогинский окончил Днепропетровский политехнический институт.
о его научной деятельности протекало в лабораториях известных физико-хими-
кадемиков Д. П. Коновалова и Л. В. Писаржевского. Здесь у С. З. Рогинского
отался интерес к вопросам гетерогенного катализа, сохранившийся на протяже-
сей его научной деятельности.

1926 г. в Физико-техническом институте, руководимом А. Ф. Иоффе, С. З. Ро-
ий и А. И. Шальников выполнили изящную экспериментальную работу по кон-
ционному получению золей металлов.

1929 г. А. Ф. Иоффе и Н. Н. Семенов приглашают С. З. Рогинского на постоян-
аботу в Институт химической физики, где он с 1932 г. возглавляет лабораторию
иза и топохимии (в 1941 г. переведенную в Коллоидо-электрохимический инсти-
ныне Институт физической химии АН СССР).

а время научной деятельности С. З. Рогинским опубликовано свыше 300 работ.
льшая часть их посвящена вопросам физико-химии гетерогенного катализа.
30-е годы им была предложена теория приготовления катализаторов, известная
званием «теории пересыщения». Согласно этой теории, для получения активного
изатора необходимо вести процесс его приготовления в условиях, максимально
нных от равновесных.

1937—1939 гг. С. З. Рогинский, Д. П. Добычин и Т. Ф. Целинская провели ис-
вания по проверке ряда выводов, вытекающих из теории пересыщения. Впослед-
теория пересыщения была успешно применена для усовершенствования про-
енных катализаторов: синтеза аммиака, гидрирования жиров, получения ди-
а из спирта и других.

З. Рогинский выдвинул положение, что большинство поверхностей адсорбентов
лизаторов неоднородны, и разработал так называемый метод контролирующей
, при помощи которого им была развита статистическая теория процессов на
родных поверхностях. Применение этой теории к конкретным процессам объяс-
многие аномальные кинетические и адсорбционные явления, закономерности от-
ния катализаторов и т. д. Результаты этого цикла работ, в которых принимал
ное участие О. М. Тодес, были обобщены в широко известной монографии «Адсорб-
катализ на неоднородных поверхностях» (1948 г.).

годы Великой Отечественной войны С. З. Рогинский и руководимый им коллек-
аборатории катализа переключился на работу, связанную с запросами фронта.
ыполнен ряд работ по подбору активных катализаторов из недефицитных материа-
я обеспечения полного сжигания топлива в каталитических обогревателях для
ионных и танковых двигателей, а также по конструкции обогревателей. За плодо-
ую и рационализаторскую работу по созданию новых и усовершенствованию су-
ующих образцов вооружения Красной Армии С. З. Рогинский вместе с группой
ых сотрудников (С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Л. Я. Марголис и Б. М. Кадена-
ыли премированы Наркомом Обороны и Президиумом Академии наук СССР.

Последнее время С. З. Рогинский занимается главным образом электрони
явлениями в гетерогенном катализе. Начало этого цикла работ следует отнести
к концу 20-х годов, когда им было показано, что катализаторами разложения твер
кислородсодержащих соединений ($KMnO_4$, $KClO_3$) служат окислы переходных ме
лов и некоторые другие окрашенные и проводящие окислы. В 1946 г. это положе
было распространено и на газообразные реакции окисления (совместно с С. Ю. Е
вичем, Г. М. Жабровой и Л. Я. Марголис). Дальнейшая разработка этих вопросов п
вела к формулировке некоторых общих положений, названных С. З. Рогинс
«электронно-химической концепцией катализа». По мнению С. З. Рогинского, ката
тические процессы делятся на два основных типа: кислотно-основные (ионные) и о
лительно-восстановительные (электронные). К первому типу процессов относя
крекинг, гидратация, дегидратация, гидролиз и другие. Катализаторами их слу
твердые вещества с кислотно-основными свойствами: алюмосиликаты, Al_2O_3, С
большой разницы между гомогенными и гетерогенными катализаторами здесь
в механизме процессов этого типа основную роль играет перенос протона. Механ
процессов второго типа включает процессы переноса электронов. Поэтому и катал
торами этих процессов (окисление, восстановление, гидрирование и другие) являю
электропроводящие твердые тела — металлы и полупроводники. Большое значе
для каталитической активности этих катализаторов имеют примеси, изменяющие
рактер элементарных стадий каталитических процессов.

В 1954 г. С. З. Рогинский совместно с А. А. Баландиным, Г. К. Боресков
Н. М. Чирковым и другими учеными сформулировал и изложил общие аспекты н
ных основ подбора катализаторов, как ведущей проблемы катализа.

Далее в течение нескольких лет С. З. Рогинским вместе с О. В. Крыловым, Е. А.
киной и В. М. Фроловым проводились систематические исследования каталит
ских свойств неорганических полупроводников, состоящих из элементов, относящ
к различным группам периодической системы Менделеева.

Наряду с теоретическим исследованием электронных явлений в катализе в л
ратории катализа Института физической химии АН СССР под руководством С. З.
гинского был экспериментально изучен электронный механизм ряда каталитичес
реакций на полупроводниках. Большое внимание было уделено сравнению катал
ческой активности полупроводников с их электронными характеристиками: элек
проводностью, работой выхода электрона и другими. В последнее время С. З. Ро
ский занимается вопросами электронной кинетики каталитических реакций. Ему
лось получить кинетические уравнения, учитывающие заряжение поверхности
адсорбции и катализе и неоднородность каталитической поверхности.

Под руководством С. З. Рогинского был изучен механизм, кинетика и свой
катализаторов таких реакций, как окисление CO, крекинг углеводородов, разложе
спиртов, окисление C_2H_4 и C_3H_6, синтез на основе CO и H_2 и других.

Вторым важным направлением научной деятельности С. З. Рогинского явля
радиохимия и использование меченых атомов. В 1935 г. он, совместно с Н. Е. Бреж
вой, впервые в СССР применил радиоизотопы для изучения механизма химических
акций — был изучен обмен бромом между органическими и неорганическими бр
дами. С. З. Рогинский теоретически показал, что в большинстве гомогенных и гет
генных процессов кинетика изотопного обмена подчиняется уравнению первого по
ка. Им был разработан ряд изотопных методов изучения химических реакций:
ференциально-изотопный метод обнаружения неоднородной поверхности (совме
с Н. П. Кейер), методы изучения изотопного обмена, методы изотопных поправок
диохроматографические методы (совместно с М. И. Яновским) и другие. Радиоакти
и стабильные изотопы широко применяются в лаборатории для изучения катали
катализаторов. В 1956 г. С. З. Рогинский опубликовал монографию «Теоретиче
основы изотопных методов изучения химических реакций», переведенную на ряд
странных языков.

Научные интересы С. З. Рогинского распространяются и на ряд других разд
физической химии. Он изучал разложение взрывчатых веществ, разрабатывал (
местно с О. М. Тодесом) вопросы топохимической кинетики и сформулировал крис
лизационную теорию топохимических реакций. Совместно с А. Б. Шехтер он изу
химические реакции в электрическом разряде. Большое число работ выполнено С. З
гинским (совместно с А. Б. Шехтер и И. И. Третьяковым) в области электро
микроскопии металлических поверхностей и высокодисперсных тел.

Большое внимание С. З. Рогинский уделял подготовке научных кадров как в
ководимой им лаборатории катализа, так и в Ленинградском политехническом ин
туте и в Московском институте химического машиностроения. Многие его учени
сотрудники защитили кандидатские диссертации, а 16 человек — докторские ди
тации.

Наряду с научной работой С. З. Рогинский ведет большую общественную и о
низационную работу. По его инициативе было организовано несколько конферен
по вопросам катализа и другим вопросам. С. З. Рогинский является бессменным ре
тором «Проблемы кинетики и катализа» (вышло 10 томов), членом ряда общеакад
ческих комиссий и ученых советов.

За свои заслуги С. З. Рогинский был дважды удостоен Сталинской премии и
гражден орденом Трудового Красного Знамени и медалями.

Н. Е. Брежнева, Д. П. Добычин и Г. М. Жаб

ПРОФЕССОР АЛЬФРЕД ЭДЖЕРТОН

(Некролог)

В сентябре 1959 г. скоропостижно скончался в возрасте 72 лет от паралича сердца йский ученый, заслуженный профессор, член Королевского общества Альфред ертон. Его труды широко известны советским ученым, работающим над пробле- горения. После большого экспериментального исследования возникновения национной волны в трубах (1927 г.) обширный цикл работ Эджертона и его сотру- в был посвящен исследованию химической природы явления «стука» в двигателе реннего сгорания. С этой общей проблемой связаны исследования механизма ления углеводородов, в частности работы по окислению паров пентана (1933 г.), торых Эджертон одним из первых применил для кинетических целей спектроско- ские методы. В самом начале развития теории разветвленных цепных реакций ертон оценил познавательное ее значение для выяснения механизма вырожден- разветвлений цепей при окислении углеводородов через органические гидропе- иси — в работах по возникновению холодных пламен, по действию на самовос- нение углеводородов антидетонаторов и входящих в их состав металлов. Раз- емая в ряде работ Эджертона идея о предварительной химической подготовке — сенсибилизации», как причине возникновения детонационного воспламенения при ке» в двигателе внутреннего сгорания, наиболее полно отражена в одном из фун- ентальных химических исследований явления «стука», проведенном непосредствен- цилиндре двигателя (работа Эджертона, Смита и Уббелоде 1935 г.). Подробное жение этой работы было опубликовано в журнале Техника Воздушного Флота, , 1936 г.

С глубоким интересом следили советские ученые и за работами Эджертона и его удников в послевоенные годы по исследованию пределов воспламенения (1948 г.); пространению пламен (1951 г.), механизму образования H_2O_2 при окислении угле- родов (1957 г.) и другими.

Члены Советской делегации на VII Международном симпозиуме по горению с бокой благодарностью вспоминают ту теплую встречу, которую А. Эджертон — из организаторов симпозиума, устроил им в Оксфорде. Своим неизменно благо- ательным отношением к советским ученым и к советской науке проф. Эджертон го способствовал укреплению плодотворных научных связей между советскими нглийскими учеными.

Группа ученых Института химической физики Академии наук СССР

25 февраля 1960 г.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

О КОНКУРСАХ НА СОИСКАНИЕ ИМЕННЫХ ПРЕМИЙ АН СССР

Отделение химических наук АН СССР сообщает, что:

1) 6 декабря 1960 г. досрочно, в связи с отмечающимся столетием со дня рождения академика Н. С. Курнакова будет проведен конкурс на соискание премии АН СССР им. Н. С. Курнакова в размере 10 000 рублей, которая присуждается советским ученым за выдающиеся работы в области общей химии, физико-химического анализа и его приложений;

2) 6 февраля 1961 г. будет проведен конкурс на соискание премии АН СССР им. Н. Д. Зелинского в размере 10 000 рублей, которая присуждается советским ученым за выдающиеся научные работы в области органической химии и химии нефти.

Материалы на конкурс представляются в Отделение химических наук АН СССР не позднее, чем за 3 месяца до даты присуждения соответствующей премии.

Адрес Отделения химических наук:

Москва, В-71, Ленинский проспект, 14.

Организации и отдельные лица, выдвинувшие кандидатов на соискание именной премии, должны представить в Отделение химических наук следующие документы и материалы с надписью «На соискание премии имени»......«:

а) Опубликованную научную работу, материалы научного открытия или изобретения в 3-х экземплярах, на любом языке;

Примечание: ранее премированные работы на конкурс не принимаются.

б) Материалы обсуждения научной общественностью представляемых работ.

в) Автореферат научного труда об'емом до 0,25 авт. листа.

г) Краткие биографические сведения о кандидате с перечнем его основных научных работ, открытий, изобретений

Отделение химических наук АН СССР

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-05166 Подписано к печати 27/IV 1960 г. Печ. л. 20,55+2 вкл. Уч.-изд. л. 22,5
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 1/2 Зак. 200 Тираж 3525 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 1

22 руб. 50 коп.